

10/522 869
Rec'd PCT/PTO 28 JAN 2005
PCT/JP 03/09721
31.07.03 #2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-285724
[ST. 10/C]: [JP 2002-285724]

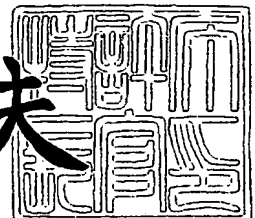
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13635

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B60J 10/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西五丁目5-35-308

 【氏名】 武貞 健太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-D105

 【氏名】 熊崎 敦

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-C402

 【氏名】 谷口 明男

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-5-35-510

 【氏名】 千葉 健

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

 【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【選任した代理人】

【識別番号】 100117112

【弁理士】

【氏名又は名称】 秋山 文男

【選任した代理人】

【識別番号】 100117123

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102675

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

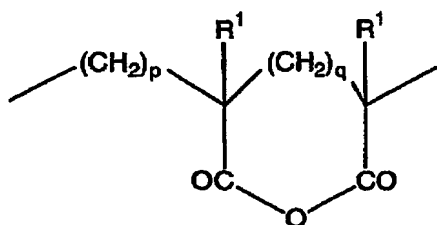
【発明の名称】 シール製品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) メタアクリル系重合体ブロックおよび (b) アクリル系重合体ブロックからなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に、(c)

一般式(1)：

【化1】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数)で表わされる酸無水物基および(または)該酸無水物基から誘導された基を含有するアクリル系ブロック共重合体(A)を成形してなるシール製品。

【請求項2】 アクリル系ブロック共重合体(A)が、(a) メタアクリル系重合体ブロック10～60重量%と(b) アクリル系重合体ブロック90～40重量%とからなる請求項1記載のシール製品。

【請求項3】 アクリル系ブロック共重合体(A)が、(d) カルボキシル基を有する単位を0.1～50重量%含有する請求項2記載のシール製品。

【請求項4】 アクリル系重合体ブロック(b)が、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルおよびアクリル酸2-メトキシエチルの1種以上50～100重量%ならびにこれらと共重合可能な他のアクリル酸エステルおよび(または)他のビニル系単量体0～50重量%からなるアクリル系重合体ブロックである請求項1、2または3記載のシール製品。

【請求項5】 アクリル系ブロック共重合体(A)が、原子移動ラジカル重合により製造されたブロック共重合体である請求項1、2、3または4記載のシ

ール製品。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載のアクリル系ブロック共重合体(A) 0.5～90重量%ならびに架橋および(または)非架橋ゴム(B) 99.5～100重量%を含有するゴム含有組成物からなることを特徴とするシール製品。

【請求項7】 請求項1、2、3、4または5記載のアクリル系ブロック共重合体(A) 0.5～90重量%および非架橋ゴム(B1) 99.5～100重量%を動的に熱処理してなるゴム含有組成物からなることを特徴とするシール製品。

【請求項8】 請求項1、2、3、4または5記載のアクリル系ブロック共重合体(A) 0.5～90重量%ならびに熱可塑性樹脂(C) および(または)熱可塑性エラストマー(D) 99.5～100重量%を含有する組成物からなることを特徴とするシール製品。

【請求項9】 請求項1、2、3、4または5記載のアクリル系ブロック共重合体(A)と熱可塑性樹脂(C) および(または)熱可塑性エラストマー(D)とを動的に熱処理してなる組成物からなる請求項8記載のシール製品。

【請求項10】 アクリル系ブロック共重合体(A) 100重量部に対して、滑剤(E) 0.1～30重量部および(または)無機充填剤(F) 0.1～100重量部を含有してなる請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載のシール製品。

【請求項11】 アクリル系ブロック共重合体(A)が、アクリル酸2-メトキシエチル単位を含有する請求項6、7、8、9または10記載のシール製品。

【請求項12】 アクリル系ブロック共重合体(A)が、アクリル酸2-メトキシエチル単位、アクリル酸ブチル単位およびアクリル酸エチル単位を含有する請求項6、7、8、9または10記載のシール製品。

【請求項13】 シール製品が、自動車用、家庭用電気製品用または事務用電気製品用である請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12記載のシール製品。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、従来存在しなかった、柔軟性に富み、耐油性、成形加工性、機械物性、圧縮永久歪みに優れ、さらに反応性に富むアクリル系ブロック共重合体または該アクリル系ブロック共重合体を含む組成物を用いた、自動車用、家庭用電気製品用または事務用電気製品用のシール製品に関する。

【0002】**【従来の技術】**

自動車用シール製品、家庭用電気製品用シール製品および事務用電気製品用シール製品の種類は、回転用シール、往復動シールまたは隔離型シールに大きく分けられ、具体的にはオイルシール、リップパッキンさらにダストカバーなどがある。

【0003】

前記材料として、ニトリルゴム（NBR）、アクリルゴム（ACM）、シリコンゴム（VMQ）およびクロロプレンゴム（CR）などが使用されているが、前記ゴム材料は、一般的に低圧縮ひずみ性、耐油性などの物性を高めるため、主に加硫（架橋）されている。

【0004】

一般に、加硫ゴムは優れた柔軟性とゴム弾性を備えているが、成形性に問題があり、たとえば射出成形する場合、ゴムに添加剤を配合、混練して得られた混練物を金型内に供給したのち、加硫する必要があるため、特殊な成形機を必要とし、成形サイクル時間が長く、かつ工程が煩雑である。

【0005】

また、押出成形においても同様な問題があり、加硫ゴム製品を大量生産するうえでの問題となっている。

【0006】

さらに、加硫ゴムは、一旦成形加硫したのちは再加熱しても溶融しないため、接合するなどの後加工ができないという問題もある。

【0007】

前記のごとき実状に鑑み、近年、熱可塑性エラストマーが加硫ゴムにかわって使用されるようになってきている。各種の熱可塑性エラストマーの中でも、軽量性、耐環境汚染性、経済性の面からオレフィン系熱可塑性エラストマーの使用量が増加してきている。とくに、自動車用には、ガラスランチャネル、ウェザーストリップなどさまざまなシール部品が使用されている。これらの大部分は加硫型のゴムとして用いられているが、燃費向上、環境問題の観点から、近年そのシール部品の一部に、軽量でリサイクル可能なオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、たとえば (A) エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が 55/45～70/30 であるエチレン- α -オレフィン-非共役ポリエン共重合体ゴムと、(B) オレフィン系樹脂とを特定の割合で含む混合物を、架橋剤の存在下で動的に熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物が提案されている (たとえば、特許文献 1 参照)。

【0008】

【特許文献 1】

特開 2001-316487 号公報 (第 3～7 頁)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに比べて耐候性、耐油性、耐オゾン性が充分でなく、前記要求特性が必要とされる部品には使用することが難しく、前記要求特性を満たす熱可塑性エラストマーの開発が望まれている。

【0010】

本発明は、柔軟性に富み、耐油性、成形加工性、機械物性、圧縮永久歪みに優れ、さらに反応性に富むアクリル系ブロック共重合体を用いた自動車用シール製品、家庭用電気製品用シール製品または事務用電気製品用シール製品などのシール製品を開発することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、メタアクリル系重合体ブロック (a) およびアクリル系重合体ブロック (b) からなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に酸無水物基を有するアクリル系ブロック共重合体を成形してシール製品とすることにより、柔軟性に富み、耐油性、成形加工性、機械物性、圧縮永久歪みに優れ、さらに反応性に富むことを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0012】

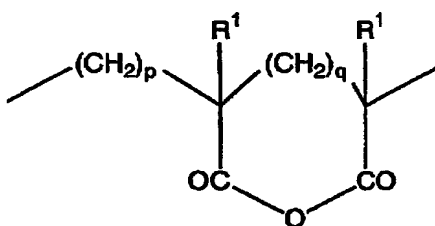
すなわち、本発明は、

(a) メタアクリル系重合体ブロックおよび (b) アクリル系重合体ブロックからなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に、(c)

一般式 (1) :

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、R¹は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、pは0または1の整数、qは0～3の整数) で表わされる酸無水物基および(または)該酸無水物基から誘導された基を有する単位を含有するアクリル系ブロック共重合体 (A) を成形してなるシール製品 (請求項1)、

アクリル系ブロック共重合体 (A) が、(a) メタアクリル系重合体ブロック 10～60重量%と (b) アクリル系重合体ブロック 90～40重量%とからなる請求項1記載のシール製品 (請求項2)、

アクリル系ブロック共重合体 (A) が、(d) カルボキシル基を有する単位を0.1～50重量%含有する請求項2記載のシール製品 (請求項3)、

アクリル系重合体ブロック (b) が、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルおよ

びアクリル酸 2-メトキシエチルの 1 種以上 50～100 重量%ならびにこれと共重合可能な他のアクリル酸エステルおよび（または）他のビニル系単量体 0～50 重量%からなるアクリル系重合体ブロックである請求項 1、2 または 3 記載のシール製品（請求項 4）、

アクリル系ブロック共重合体（A）が、原子移動ラジカル重合により製造されたブロック共重合体である請求項 1、2、3 または 4 記載のシール製品（請求項 5）、

請求項 1、2、3、4 または 5 記載のアクリル系ブロック共重合体（A）0.5～90 重量%ならびに架橋および（または）非架橋ゴム（B）99.5～10 重量%を含有するゴム含有組成物からなることを特徴とするシール製品（請求項 6）、

請求項 1、2、3、4 または 5 記載のアクリル系ブロック共重合体（A）0.5～90 重量%および非架橋ゴム（B1）99.5～10 重量%を動的に熱処理してなるゴム含有組成物からなることを特徴とするシール製品（請求項 7）、

請求項 1、2、3、4 または 5 記載のアクリル系ブロック共重合体（A）0.5～90 重量%ならびに熱可塑性樹脂（C）および（または）熱可塑性エラストマー（D）99.5～10 重量%を含有する組成物からなることを特徴とするシール製品（請求項 8）、

請求項 1、2、3、4 または 5 記載のアクリル系ブロック共重合体（A）と熱可塑性樹脂（C）および（または）熱可塑性エラストマー（D）とを動的に熱処理してなる組成物からなる請求項 8 記載のシール製品（請求項 9）、

アクリル系ブロック共重合体（A）100 重量部（以下、部という）に対して、滑剤（E）0.1～30 部および（または）無機充填剤（F）0.1～100 部を含有してなる請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載のシール製品（請求項 10）、

アクリル系ブロック共重合体（A）が、アクリル酸 2-メトキシエチル単位を含有する請求項 6、7、8、9 または 10 記載のシール製品（請求項 11）、

アクリル系ブロック共重合体（A）が、アクリル酸 2-メトキシエチル単位、アクリル酸ブチル単位およびアクリル酸エチル単位を含有する請求項 6、7、8、

9 または 10 記載のシール製品（請求項 12）、および
シール製品が、自動車用、家庭用電気製品用または事務用電気製品用である請求
項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 または 12 記載のシール製
品（請求項 13）
に関する。

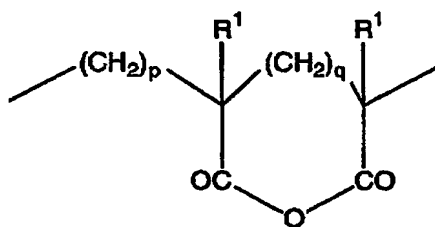
【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のシール製品は、メタアクリル系重合体ブロック（a）およびアクリル
系重合体ブロック（b）からなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に
一般式（1）：

【0016】

【化 3】



【0017】

（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい
、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数）で表わされる酸無水物基（c）お
よび（または）該酸無水物基（c）から誘導された基を有する単位を含有するア
クリル系ブロック共重合体（A）を成形したシール製品、好ましくはアクリル系
ブロック共重合体（A）が、メタアクリル系重合体ブロック（a）10～60重
量%およびアクリル系重合体ブロック（b）90～40重量%からなるシール製
品である。

【0018】

以下に、本発明のシール製品について詳細に説明する。

【0019】

<アクリル系ブロック共重合体（A）>

アクリル系ブロック共重合体 (A) の構造は、線状ブロック共重合体であってもよく、分岐状 (星状) ブロック共重合体であってもよく、これらの混合物であってもよい。アクリル系ブロック共重合体 (A) の構造は、各種シール製品に必要とされるアクリル系ブロック共重合体 (A) の物性、アクリル系ブロック共重合体 (A) の低温脆化性の改善のために使用される可能性のあるゴム (B)、熱可塑性樹脂 (C) などとの組成物に必要とされる加工特性や機械特性などに応じて使いわければよいが、コスト面や重合容易性の点から、線状ブロック共重合体であるのが好ましい。

【0020】

前記線状ブロック共重合体は、いずれの構造のものであってもかまわないが、その物性または組成物にした場合の物性の点から、メタアクリル系重合体ブロック (a) (以下、重合体ブロック (a) またはブロック (a) ともいう) およびアクリル系重合体ブロック (b) (以下、重合体ブロック (b) またはブロック (b) ともいう) としたとき、一般式: $(a-b)_n$ 、一般式: $b-(ab)_n$ 、一般式: $(a-b)_n-a$ (n は 1 以上、たとえば 1~3 の整数) で表わされるブロック共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のブロック共重合体であることが好ましい。これらの中でも、シール製品加工時の取扱い容易性や、組成物にした場合の物性の点から、 $a-b$ 型のジブロック共重合体、 $a-b-a$ 型のトリブロック共重合体またはこれらの混合物が好ましい。

【0021】

前記一般式 (1) で表わされる酸無水物基を有する単位 (c) (以下、単に酸無水物基含有単位 (c) ともいう) は、少なくとも一方の重合体ブロックあたり 1 個以上含まれていればよく、その数が 2 個以上の場合には、その単量体が重合されている様式はランダム共重合であってもよくブロック共重合であってもよい。

【0022】

前記酸無水物基含有単位 (c) の共重合の仕方を $a-b-a$ 型のトリブロック共重合体を例にとって表わすと、 $(a/c)-b-a$ 型、 $(a/c)-b-(a/c)$ 型、 $c-a-b-a$ 型、 $c-a-b-a-c$ 型、 $a-(b/c)-a$ 型、

a-b-c-a型、a-c-b-a型などで表わされ、これらのいずれであってもよい。ここで(a/c)とは、ブロック(a)に酸無水物基含有単位(c)が含有されていることを表わし、(b/c)とは、ブロック(b)に酸無水物基含有単位(c)が含有されていることを表わし、c-a-、a-c-とは、ブロック(a)の端部に酸無水物基含有単位(c)が結合していることを表わす。表現は、(a/c)、(b/c)、c-a-、a-c-などであるが、これらはいずれもブロック(a)またはブロック(b)に属する。

【0023】

アクリル系ブロック共重合体(A)の数平均分子量は、メタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよい。分子量が小さい場合には、エラストマーとして十分な機械特性を発現することができず、逆に分子量が必要以上に大きい場合には、加工特性が低下することから、アクリル系ブロック共重合体(A)の数平均分子量は、30000~500000が好ましく、40000~400000がより好ましく、50000~300000がさらに好ましい。

【0024】

アクリル系ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)としては、1~2であるのが好ましく、1~1.8であるのがさらに好ましい。M_w/M_nが2をこえるとアクリル系ブロック共重合体(A)の均一性が低下する傾向がある。

【0025】

アクリル系ブロック共重合体(A)を構成するメタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)との組成比は、シール製品に要求される物性、組成物の加工時に要求される成形性、およびメタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)にそれぞれ必要とされる分子量などから決めればよい。好ましいメタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)の組成比の範囲を例示すると、メタアクリル系重合体ブロック(a)が5~80重量%、さらには10~70重量%、とくには10~6

0重量%、アクリル系重合体ブロック (b) が95~20重量%、さらには90~30重量%、とくには90~40重量%であるのが好ましい。メタアクリル系重合体ブロック (a) の割合が5重量%より少ない場合には、高温でのゴム弾性が低下する傾向にあり、80重量%より多い場合には、エラストマーとしての機械特性、とくに破断伸びが低下したり、柔軟性が低下する傾向にある。

【0026】

アクリル系ブロック共重合体 (A) を構成するメタアクリル系重合体ブロック (a) とアクリル系重合体ブロック (b) とのガラス転移温度の関係は、メタアクリル系重合体ブロック (a) のガラス転移温度を T_{ga} 、アクリル系重合体ブロック (b) のそれを T_{gb} とした場合、下式の関係を満たすことが好ましい。

$$T_{ga} > T_{gb}$$

【0027】

前記重合体ブロック (メタアクリル系重合体ブロック (a) およびアクリル系重合体ブロック (b)) のガラス転移温度 (T_g) は、概略、下記 Fox の式にしたがい、重合体ブロックにおける単量体の重量比率を用いて求めることができる。

$$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$$

$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

(式中、 T_g は重合体ブロックのガラス転移温度を表わし、 T_{g1} , T_{g2} , ..., T_{gm} はそれぞれ重合した単量体 (ホモポリマー) のガラス転移温度を表わす。また、 W_1 , W_2 , ..., W_m はそれぞれ重合した単量体の重量比率を表わす。

【0028】

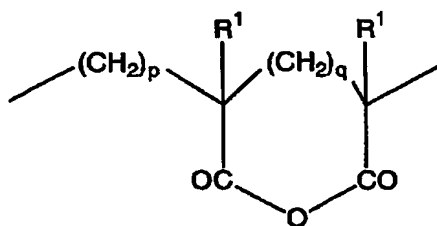
前記 Fox の式における重合した単量体それぞれのガラス転移温度は、たとえば、ポリマー ハンドブック 3版 (Polymer Handbook Third Edition) (ウイレイ インターサイエンス (Wiley-Interscience), 1989) に記載されており、本明細書ではこの値を用いる。

【0029】

前記一般式 (1) :

【0030】

【化4】



【0031】

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数)で表わされる酸無水物基含有単位(c)のアクリル系ブロック共重合体への導入方法にはとくに限定はないが、導入容易性や導入後の精製の簡便性などの点から、酸無水物基含有単位(c)の前駆体となる官能基の形でアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののち環化させることによって導入するのが好ましい。

【0032】

一般式(1)中の q は0～3の整数、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 q が3をこえる場合には、重合が煩雑になったり、酸無水物基への環化が困難になる傾向がある。

【0033】

一般式(1)中の p は0または1の整数であって、 q が0の場合には p も0であり、 q が1～3の場合には、 p は1であることが好ましい。酸無水物基含有単位(c)はメタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)のどちらか一方のみに含有されていてもよいし、両方に含有されていてもよい。アクリル系ブロック共重合体(A)の反応点や、アクリル系ブロック共重合体(A)を構成するブロックの凝集力やガラス転移温度、さらには各種シール製品に必要とされるアクリル系ブロック共重合体(A)の物性などに応じて使い分けることができる。たとえば、6員環酸無水物基含有単位を反応点として、アミノ基、水酸基、エポキシ基などの化合物を用いて、メタアクリル系重合体ブロック(a)やアクリル系重合体ブロック(b)を選択的に変性または反応させ

たい場合には、酸無水物基含有単位 (c) を変性または反応させたいブロックに導入すればよい。また、アクリル系ブロック共重合体 (A) の耐熱性や耐熱分解性の向上の点からは、酸無水物基含有単位 (c) をメタアクリル系重合体ブロック (a) に導入すればよく、アクリル系ブロック共重合体 (A) にゴム弾性を付与する観点からは、酸無水物基含有単位 (c) をアクリル系重合体ブロック (b) に架橋性の反応部位 (架橋点) として導入すればよい。反応点の制御や、耐熱性、ゴム弾性などの点からは、酸無水物基含有単位 (c) をメタアクリル系重合体ブロック (a) またはアクリル系重合体ブロック (b) のどちらか一方に有することが好ましい。また、酸無水物基含有単位 (c) をメタアクリル系重合体ブロック (a) に含む場合には、一般式 (1) の R^1 はともにメチル基であることが好ましく、アクリル系重合体ブロック (b) に含む場合には、一般式 (1) の R^1 が水素原子であることが好ましい。酸無水物基含有単位 (c) をメタアクリル系重合体ブロック (a) に含む場合に R^1 が水素原子である場合や、アクリル系重合体ブロック (b) に含む場合に R^1 がメチル基である場合には、アクリル系ブロック共重合体 (A) の重合操作が煩雑になったり、メタアクリル系重合体ブロック (a) とアクリル系重合体ブロック (b) とのガラス転移温度の差が小さくなり、アクリル系ブロック共重合体 (A) のゴム弾性が低下する傾向にある。

【0034】

酸無水物基含有単位 (c) の含有量の好ましい範囲は、酸無水物基含有単位 (c) の凝集力、反応性、アクリル系ブロック共重合体 (A) の構造および組成、アクリル系ブロック共重合体 (A) を構成するブロックの数、ガラス転移温度ならびに酸無水物基含有単位の含有される部位および様式によって変化する。酸無水物基含有単位 (c) の含有量の好ましい範囲を例示すると、アクリル系ブロック共重合体 (A) 全体中の 0.1 重量%以上、さらには 0.5 重量%以上が好ましく、99.9 重量%以下、さらには 80 重量%以下、ことには 60 重量%以下が好ましい。該量が 0.1 重量%より少ない場合、アクリル系ブロック共重合体 (A) の反応性や熱可塑性樹脂との相溶性が不十分になる傾向がある。また、共重合体ブロック (a) の耐熱性向上を目的に、 T_g の高い酸無水物基含有単位 (

c) をハードセグメントであるメタアクリル系重合体ブロック (a) に導入する場合、0.1重量%より少ないと、耐熱性の向上が不十分であり、高温におけるゴム弾性の発現が低下する傾向にある。一方、99.9重量%をこえると、凝集力が強くなりすぎるため加工性が低下する傾向にある。

【0035】

前記無水物基含有単位 (c) の含有ブロックや含有量は各種シール製品に必要とされる、凝集力、ガラス転移温度、架橋および／非架橋ゴム (B) と熱可塑性樹脂 (C) および／または熱可塑性エラストマー (D) との反応性、反応点などに応じて適宜決めればよい。

【0036】

アクリル系ブロック共重合体 (A) は、耐熱性や凝集力のさらなる向上の観点から、カルボキシル基を有する単位 (d) (以下、カルボキシル基含有単位 (d) ともいう) を含んでいてもよい。カルボキシル基含有単位 (d) は、たとえばアクリル系ブロック共重合体 (A) への酸無水物基含有単位 (c) の導入の過程で生成させることができる。

【0037】

カルボキシル基含有単位 (d) は、メタアクリル系重合体ブロック (a) およびアクリル系重合体ブロック (b) のどちらか一方のブロックのみに含有されていてもよいし、両方のブロックに含有されていてもよく、アクリル系ブロック共重合体 (A) の反応点や、アクリル系ブロック共重合体 (A) を構成するブロックの凝集力やガラス転移温度、さらには必要とされるアクリル系ブロック共重合体 (A) の物性に応じてなど、目的に応じて使いわけることができる。アクリル系ブロック共重合体 (A) の反応点の制御や、アクリル系ブロック共重合体 (A) へのカルボキシル基含有単位 (d) の導入容易性の点からは、酸無水物基含有単位 (c) を含有するブロックと同様のブロックに含有されることが好ましく、耐熱性や凝集力の点からは、メタアクリル系重合体ブロック (a) に含有されることがより好ましい。T_gや凝集力の高いカルボキシル基含有単位 (d) をハードセグメントに導入することで、高温においてもよりゴム弾性を発現することが可能となるためである。また、アクリル系重合体ブロック (b) にカルボキシル

基含有単位(d)が有される場合には、架橋および(または)非架橋ゴムや、熱可塑性樹脂および(または)熱可塑性エラストマーとの相溶性の点から好ましい。

【0038】

カルボキシル基含有単位(d)の含有量は、重合体ブロックあたり1または2以上であることができ、その数が2以上である場合には、その単量体単位が重合されている様式は、ランダム共重合であってもよくブロック共重合であってもよい。a1-b1-a1型のトリブロック共重合体を例にとりて表わすと、(a1/d)-b1-a1型、(a1/d)-b1-(a1/d)型、d-a1-b1-a1型、d-a1-b1-a1-d型、a1-(b1/d)-a1型、a1-b1-d-a1型、a1-d-b1-a1型などのいずれであってもよい。

【0039】

ここで(a1/d)とは、ブロック(a1)にカルボキシル基含有単位(d)が含有されていることを表わし、(b1/d)とは、ブロック(b1)にカルボキシル基含有単位(d)が含有されていることを表わす。ここでは、酸無水物基含有単位(c)も含有されているので、(a1)とは、メタアクリル系重合体ブロックに酸無水物基含有単位がランダム型またはブロック型で導入されているブロックを表わし、(b1)とは、アクリル系重合体ブロックに酸無水物基含有単位がランダム型またはブロック型で導入されているブロックを表わす。(a1)または(b1)中で、カルボキシル基含有単位(d)の含有される部位および様式は、自由に設定してよく、目的に応じて使い分けることができる。なお、前記(a1/d)、(b1/d)、d-a1-、a1-d-などと表現されているものは、いずれもブロック(a)またはブロック(b)に属する。

【0040】

カルボキシル基含有単位(d)の含有量の好ましい範囲は、カルボキシル基含有単位(d)の凝集力、ブロック共重合体の構造および組成、ブロック共重合体を構成するブロックの数、ならびに、カルボキシル基含有単位(d)の含有される部位および様式によって変化する。

【0041】

カルボキシル基含有単位 (d) の含有量の好ましい範囲を例示すると、アクリル系ブロック共重合体 (A) を構成する単量体のうち、0～50重量%、さらには0.1～50重量%、ことには0.5～40重量%であるのが好ましい。アクリル系ブロック共重合体 (A) に耐熱性や凝集力がさらに必要な場合には、カルボキシル基含有単位 (d) を50重量%までの範囲で導入することが好ましい。該量が50重量%をこえる場合、カルボキシル基含有単位 (d) は高温下で隣接するエステルユニットと環化しやすい傾向があることから、成形加工後の物性が変化し、安定した物性の製品を作ることが困難になる傾向がある。なお、カルボキシル基含有単位 (d) を酸無水物基含有単位 (c) の導入過程で生成させる場合、通常、0.1重量%以上生成する。該生成量が0.1重量%未満の場合、カルボキシル基含有単位 (d) をハードセグメントに導入しても、耐熱性や凝集力の向上が不十分となる場合がある。

【0042】

なお、カルボキシル基含有単位 (d) の含有量は、カルボキシル基含有単位 (d) を有する単量体または反応などによりカルボキシル基含有単位となる単量体の重量%を表わす。

【0043】

アクリル系ブロック共重合体 (A) の具体例としては、たとえば製造例1～4で製造したアクリル系ブロック共重合体を用いて実施例1～7で得られたアクリル系ブロック共重合体、製造例6で得られたアクリル系ブロック共重合体、さらに、実施例8で得られたアミド基含有アクリル系ブロック共重合体などがあげられる。

【0044】

<メタアクリル系重合体ブロック (a)>

メタアクリル系重合体ブロック (a) を構成する単量体は、前記アクリル系ブロック共重合体 (A) を構成するメタアクリル系重合体ブロック (a) とアクリル系重合体ブロック (b) のガラス転移温度の関係、 $T_{g_a} > T_{g_b}$ を満たすもので、所望する物性のアクリル系ブロック共重合体 (A) を得やすい点、コストおよび入手のしやすさの点から、メタアクリル酸エステル0～95重量%、好まし

くは0～85重量%、酸無水物基含有単位(c)またはカルボキシル基含有単位(d)の前駆体となる官能基を有する単量体5～100重量%、好ましくは15～100重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0～50重量%、好ましくは0～25重量%であるのが好ましい。前記メタアクリル酸エステルの割合が少なすぎる場合、メタアクリル酸エステルの特徴である、耐候性、高いガラス転移点、樹脂との相溶性などが損なわれる傾向が生ずる。一方、メタアクリル酸エステルの割合が多すぎる場合、柔軟性が損われる傾向が生ずる。

【0045】

メタアクリル系重合体ブロック(a)に必要とされる分子量は、各種シール製品としてメタアクリル系重合体ブロック(a)に必要とされる凝集力と、その重合に必要な時間などから決めればよい。

【0046】

前記凝集力は、分子間の相互作用(いい換えれば極性)と絡み合いの度合いに依存するとされており、分子量を増やすほど絡み合い点が増加して凝集力が増加する。すなわち、メタアクリル系重合体ブロック(a)に必要とされる分子量を M_A とし、メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成する重合体の絡み合い点間分子量を M_{cA} として M_A の範囲を例示すると、凝集力が必要な場合には、好ましくは $M_A > M_{cA}$ である。さらに例をあげると、さらなる凝集力が必要とされる場合には、好ましくは $M_A > 2 \times M_{cA}$ であり、逆に、ある程度の凝集力とクリープ性を両立させたいときには、 $M_{cA} < M_A < 2 \times M_{cA}$ であるのが好ましい。絡み合い点間分子量は、ウ(Wu)らの文献(ポリマー エンジニアリング アンド サイエンス(Polym. Eng. and Sci.)、1990年、30巻、753頁)などを参照すればよい。たとえば、メタアクリル系重合体ブロック(a)がすべてメタアクリル酸メチルから構成されているとして、凝集力が必要とされる場合のメタアクリル系重合体ブロック(a)の数平均分子量の範囲を例示すると、9200以上であることが好ましい。ただし、酸無水物基含有単位(c)がメタアクリル系重合体ブロック(a)に含有される場合には、酸無水物基含有単位(c)による凝集力が付与されるので、分子量はこれより低く設定することができる。数平均分子量が大きくなると、重合時間が長くなる傾向にあるた

め、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは200000以下、さらに好ましくは100000以下である。

【0047】

メタアクリル系重合体ブロック (a) を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 *n*-プロピル、メタアクリル酸 *n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 *n*-ペンチル、メタアクリル酸 *n*-ヘキシル、メタアクリル酸 *n*-ヘプチル、メタアクリル酸 *n*-オクチル、メタアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素 (たとえば炭素数 1~18 のアルキル) エステル; メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル; メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル; メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トリイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル; メタアクリル酸 2-メトキシエチル、メタアクリル酸 3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル; メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの中でも、熱可塑性樹脂と組み合わせる場合の相溶性、コストおよび入手しやすさの点から、メタアクリル酸メチルが好ましい。

【0048】

メタアクリル系重合体ブロック (a) を構成するメタアクリル酸エステルと共

重合可能なビニル系単量体としては、たとえばアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などがあげられる。

【0049】

前記アクリル酸エステルとしては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n*-ペンチル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸 *n*-ヘプチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえば炭素数 1～18 のアルキル）エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル；アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。

【0050】

前記芳香族アルケニル化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレンなどがあげられる。

【0051】

前記シアン化ビニル化合物としては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロ

ニトリルなどをあげられる。

【0052】

前記共役ジエン系化合物としては、たとえばブタジエン、イソプレンなどがあげられる。

【0053】

前記ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどがあげられる。

【0054】

前記不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどがあげられる。

【0055】

前記ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどがあげられる。

【0056】

前記マレイミド系化合物としては、たとえばマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどがあげられる。

【0057】

前記共重合可能なビニル系単量体は単独で使用してもよく2種以上を組み合わせて使用してもよい。前記ビニル系単量体は、ブロック共重合体(A)を、ゴム(B)、熱可塑性樹脂(C)および(または)熱可塑性エラストマー(D)と組み合わせる場合の相溶性の点から好ましいものを選択することができる。また、メタアクリル酸メチルの重合体は熱分解によりほぼ定量的に解重合するが、それを抑えるために、アクリル酸エステル、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルもしくはそれらの混合物またはスチレンなどを共重合させることができる。さらに、耐油性の向上を

目的として、アクリロニトリルを共重合することができる。

【0058】

メタアクリル系重合体ブロック (a) のガラス転移温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上である。ガラス転移温度が100℃未満の場合、高温でのゴム弾性が低下しやすくなる。

【0059】

メタアクリル系重合体ブロック (a) のガラス転移温度 (T_g) の設定は、前記Foxの式にしたがい、重合体ブロックを構成する単量体の割合を変えることにより調節することができる。

【0060】

ここで、ガラス転移温度とは、重合体ブロックを構成する各単量体のホモポリマーのガラス転移温度として前述のポリマー ハンドブック 3版に記載の値を用い、各単量体の重合比率を用いて、Foxの式にしたがって求めたものである。

【0061】

メタアクリル系重合体ブロック (a) の具体例としては、たとえば製造例1～4で製造したアクリル系ブロック共重合体を用いて実施例1～7で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるメタアクリル系重合体ブロック、製造例6で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるメタアクリル系重合体ブロック、さらに、実施例8で得られたアミド基含有アクリル系ブロック共重合体に含まれるメタアクリル系重合体ブロックなどがあげられる。

【0062】

<アクリル系重合体ブロック (b)>

アクリル系重合体ブロック (b) を構成する単量体は、前記アクリル系ブロック共重合体ブロック (A) を構成するメタアクリル系重合体ブロック (a) とアクリル系重合体ブロック (b) のガラス転移温度の関係、 $T_{ga} > T_{gb}$ を満たすもので、所望する物性のアクリル系ブロック共重合体 (A) を得やすい点、コストおよび入手のしやすさの点から、アクリル酸エステル40～100重量%、好ましくは50～100重量%、酸無水物基含有単位 (c) またはカルボキシル基含有単位 (d) の前駆体となる官能基を有する単量体0～60重量%、好ましく

は0～50重量%およびこれらと共重合可能なほかのビニル系単量体0～50重量%、好ましくは0～25重量%であるのが好ましい。前記アクリル酸エステルの割合が少なすぎる場合、アクリル酸エステルを用いる場合の特徴である物性、とくに圧縮永久歪が充分でなくなる傾向が生じる。

【0063】

アクリル系重合体ブロック (b) に必要とされる分子量は、アクリル系重合体ブロック (b) に必要とされる弾性率とゴム弾性、その重合に必要な時間などから決めればよい。

【0064】

前記弾性率は、分子鎖の動き易さ（いい換えればガラス転移温度）とその分子量に密接な関連があり、ある一定以上の分子量でないと本来の弾性率を示さない。ゴム弾性についても同様であるが、ゴム弾性の観点からは、分子量が大きい方が望ましい。すなわち、アクリル系重合体ブロック (b) に必要とされる分子量を M_B としてその範囲を例示すると、好ましくは $M_B > 3000$ 、より好ましくは $M_B > 5000$ 、さらに好ましくは $M_B > 10000$ 、とくに好ましくは $M_B > 20000$ 、最も好ましくは $M_B > 40000$ である。ただし、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは50000以下であり、さらに好ましくは30000以下である。

【0065】

アクリル系重合体ブロック (b) を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрилなどのアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえば炭素数1～18のアルキル）エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジルなど

のアクリル酸アラルキルエステル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、圧縮永久歪、コストおよび入手しやすさの点から、アクリル酸n-ブチルが好ましい。また、耐油性が必要な場合には、アクリル酸n-エチルが好ましい。また、低温特性が必要な場合には、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。さらに、耐油性と低温特性を両立させたいときには、アクリル酸n-エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルの混合物が好ましい。

【0066】

アクリル系重合体ブロック (b) を構成する前記メタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などがあげられる。

【0067】

前記メタアクリル酸エステルとしては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪

族炭化水素（たとえば炭素数1～18のアルキル）エステル；メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル；メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル；メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル；メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチルー2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロメチルー2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。

【0068】

前記芳香族アルケニル化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどがあげられる。

【0069】

前記シアン化ビニル化合物としては、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。

【0070】

前記共役ジエン系化合物としては、たとえばブタジエン、イソプレンなどがあげられる。

【0071】

前記ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどがあげられる。

【0072】

前記不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどがあげられる。

【0073】

前記ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどがあげられる。

【0074】

前記マレイミド系化合物としては、たとえばマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどがあげられる。

【0075】

前記共重合可能な単量体は、単独で使用してもよく2種以上を組み合わせで使用してもよい。前記ビニル系単量体は、アクリル系重合体ブロック (b) に要求されるガラス転移温度、弾性率、極性、また、アクリル系ブロック共重合体 (A) が組成物として使用される場合に要求される物性、熱可塑性樹脂および (または) 熱可塑性エラストマーとの相溶性などによって好ましいものを選択することができる。たとえば、耐油性の向上を目的としてアクリロニトリルを共重合させることができる。

【0076】

アクリル系重合体ブロック (b) のガラス転移温度は、好ましくは50℃以下、より好ましくは0℃以下である。ガラス転移温度が50℃より高いと、アクリル系ブロック共重合体 (A) のゴム弾性が低下する傾向にある。

【0077】

アクリル系重合体ブロック (b) のガラス転移温度 (T_g) は、前記 Fox の式にしたがい、重合体ブロックを構成する単量体の重量割合を調節することにより行なうことができる。

【0078】

ここで、ガラス転移温度とは、重合体ブロックを構成する各単量体のホモポリ

マーのガラス転移温度として前述のポリマー ハンドブック 3版 に記載の値を用い、各単量体の重合比率を用いて、Foxの式にしたがって求めたものである。

【0079】

アクリル系重合体ブロック (b) の具体例としては、たとえばたとえば製造例 1～4で製造したアクリル系ブロック共重合体を用いて実施例 1～7で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるアクリル系重合体ブロック、製造例 6で得られたアクリル系ブロック共重合体に含まれるアクリル系重合体ブロック、さらに、実施例 8で得られたアミド基含有アクリル系ブロック共重合体に含まれるアクリル系重合体ブロックなどがあげられる。

【0080】

<酸無水物基含有単位 (c) >

酸無水物基含有単位 (c) は、アミノ基、水酸基、エポキシ基などを有する化合物との反応性を有することから、重合体を変性する場合の反応点として、ゴム、熱可塑性樹脂および (または) 熱可塑性エラストマーとブレンドする場合の相溶性改良部位として、ソフトセグメントにさらなるゴム弾性を付与する際の架橋点として用いることができるなどの特徴を有する。また、酸無水物基含有単位 (c) はガラス転移温度 (T_g) が高いことから、ハードセグメントに導入した場合には、アクリル系ブロック共重合体 (A) の耐熱性を向上させることができる。酸無水物基含有単位 (c) を含有する重合体のガラス転移温度は、たとえばポリメタアクリル酸無水物の場合で 159°C と高く、これらを構成する単位を導入することで、アクリル系ブロック共重合体 (A) の耐熱性を向上させることができる。

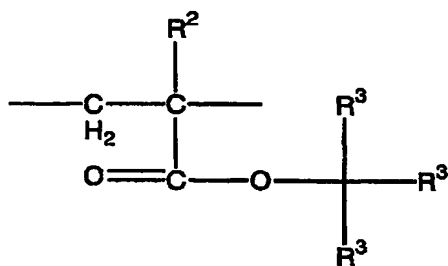
【0081】

酸無水物基含有単位 (c) の導入方法としては、酸無水物基の前駆体となる形でアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののち、環化させることが好ましい。たとえば、

一般式 (2) :

【0082】

【化5】



【0083】

(式中、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 は水素原子、メチル基またはフェニル基を表わし、少なくとも1個のメチル基を含むこと以外は互いに同一でも異なってもよい)で表わされる単位を少なくとも1個有するアクリル系ブロック共重合体(H)を、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で熔融混練して環化させることにより導入することができるが、この方法に限定されるものではない。

【0084】

アクリル系ブロック共重合体(H)への一般式(3)で表わさせる単位の導入は、一般式(2)で表わされるアクリル酸エステル単位またはメタアクリル酸エステル単位を共重合により含有させることによって行なうことができる。

【0085】

一般式(2)で表わされる単位は、高温下で隣接するエステルユニットと脱離、環化し、たとえば6員環酸無水物基を生成する(たとえば、畑田(Hatada)ら、ジェイ エム エス ピュア アプライド ケミストリイ(J. M. S. PURE APPL. CHEM.), A30(9&10), PP. 645-667(1993)参照)。これらによると、一般的に、エステルユニットが嵩高く、 β 水素を有する重合体は、高温下でエステルユニットが分解し、引き続き環化が起こり、たとえば6員環酸無水物基が生成する。これらの方法を利用することにより、アクリル系ブロック共重合体(A)中に、容易に酸無水物基を導入することができる。このような単量体の具体的としては、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 α , α -ジメチルベンジル、アクリル酸 α -メチルベンジル、メタアクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタ

アクリル酸 α , α -ジメチルベンジル、メタアクリル酸 α -メチルベンジルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、入手のしやすさや重合容易性、酸無水物基の生成容易性などの点から、アクリル酸 t -ブチル、メタアクリル酸 t -ブチルが好ましい。

【0086】

前記酸無水物基の形成は、アクリル系ブロック共重合体 (H) を高温下で加熱することが好ましく、たとえば 180～300℃で加熱するのが好ましい。180℃より低い場合、酸無水物基の生成が不十分となる傾向があり、300℃より高くなると、アクリル系ブロック共重合体 (H) 自体が分解する傾向がある。

【0087】

<カルボキシル基含有単位 (d)>

カルボキシル基含有単位 (d) は強い凝集力をもち、カルボキシル基を含有する単量体の重合体はガラス転移温度 (T_g) が高く、ブロック共重合体の耐熱性を向上させる。ヒドロキシル基などの官能基も水素結合能を有すが、前記の官能基を有する単量体と比較すると、 T_g が低く、耐熱性を向上させる効果は小さい。したがって、ブロック共重合体の耐熱性や凝集力をさらに向上させる点から、カルボキシル基含有単位 (d) を含んでもよい。

【0088】

カルボキシル基含有単位 (d) の導入方法については、とくに限定はないが、導入容易性などの点から、アクリル系ブロック共重合体 (A) に酸無水物基含有単位 (c) を導入する過程で生成させるのが好ましい。

【0089】

以下に、その方法について説明する。

【0090】

アクリル系ブロック共重合体 (A) に酸無水物基含有単位 (c) を導入する過程で生成させる方法としては、一般式 (2) で表わされる単位を有するブロック共重合体 (H) を、たとえば 180～300℃で加熱することによって酸無水物基含有単位 (c) を導入することができるが、加熱温度や時間、一般式 (2) で表わされる単位の含有量を調節することにより、カルボキシル基含有単位 (d)

を導入することができる。一般式(2)で表わされる単位は、高温下で隣接するエステルユニットと環化し、脱離し、酸無水物基を生成するが(たとえば、前述の畑田ら、ジェイ エム エス ピュア アプライド ケミストリイ, A30(9&10), PP. 645-667(1993)参照)、一般的に、高温下でエステルユニットが分解してカルボキシル基を生成し、引き続き環化が起こり、酸無水物基が生成する環化経路を一部有する。これを利用して、一般式(2)で表わされる単位の種類や含有量に応じて、加熱温度や時間を適宜調整することにより、カルボキシル基含有単位(d)を導入することができる。高温下で隣接するエステルユニットと環化しやすい傾向があることから、成形加工後の物性が変化し、安定した物性の製品を作ることが困難になる傾向がある。

【0091】

カルボキシル基を有する重合体のガラス転移温度は、たとえばポリメタアクリル酸が228℃と高く、これらを構成する単量体を導入することでブロック共重合体の耐熱性を向上させることができる。

【0092】

<アクリル系ブロック共重合体(H)の製法>

アクリル系ブロック共重合体(H)を製造する方法には、とくに限定はないが、高分子開始剤を用いた制御重合を用いることが好ましい。

【0093】

前記制御重合としては、リビングアニオン重合や連鎖移動剤を用いるラジカル重合、近年開発されたリビングラジカル重合があげられる。なかでも、リビングラジカル重合が、ブロック共重合体の分子量および構造の制御の点から好ましい。

【0094】

前記リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは、狭義においては、末端が常に活性をもち続ける重合のことを指すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。ここでの定義も後者である。リビングラジカル重合は、近年さまざまなグループで積極的に研究されてい

る。

【0095】

その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポリフィリン錯体（ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁）や、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（マクロモレキュルズ（Macromolecules）、1994年、27巻、7228頁）、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）などがあげられる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかについてはとくに制約はないが、制御の容易さの点などから原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0096】

原子移動ラジカル重合法は、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、周期律表第8族、第9族、第10族または第11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする重合である（たとえば、マティジャスツェウスキー（Matyjaszewski）ら、ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュルズ（Macromolecules）、1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）、1996年、272巻、866頁または澤本（Sawamoto）ら、マクロモレキュルズ（Macromolecules）、1995年、28巻、1721頁参照）。

【0097】

これらの方法によると、一般的に、非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い（ $M_w/M_n=1.1\sim 1.5$ ）重合体を得られ、分子量を単量体と開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0098】

原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物としては、1官能性、2官能性または多官能性の化合物を使用することができる。これらは目的に応じて使い分ければよいが、ジブロック共重合体を製造する場合には、開始剤の入手のしやすさの点から1官能性化合物が好ましく、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体を製造する場合には、反応工程数、時間の短縮の点から2官能性化合物を使用するのが好ましく、分岐状ブロック共重合体を製造する場合には、反応工程数、時間の短縮の点から多官能性化合物を使用するのが好ましい。

【0099】

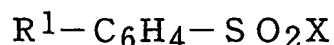
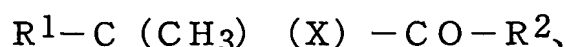
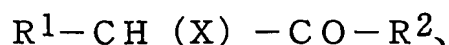
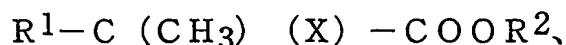
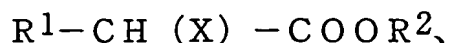
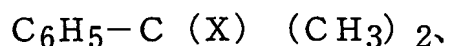
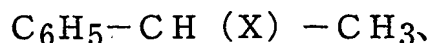
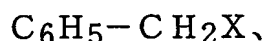
また、前記開始剤として高分子開始剤を用いることも可能である。

【0100】

前記高分子開始剤とは、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物のうち、分子鎖末端にハロゲン原子の結合した重合体からなる開始剤のことである。このような高分子開始剤は、リビングラジカル重合法以外の制御重合法でも製造することが可能であるため、異なる重合法で得られる重合体を結合したブロック共重合体を得ることができる。

【0101】

前記1官能性化合物としては、たとえば



(式中、 C_6H_5 はフェニル基、 C_6H_4 はフェニレン基(オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい)を表わす、 R^1 は、水素原子、炭素数1~20のア

ルキル基、炭素数 6～20 のアリール基または炭素数 7～20 のアラルキル基を表わす、X は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす、R² は炭素数 1～20 の 1 価の有機基を表わす)

で示される化合物などがあげられる。

【0102】

R¹である炭素数 1～20 のアルキル基（脂環式炭化水素基を含む）の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、イソボルニル基など、炭素数 6～20 のアリール基の具体例としては、たとえばフェニル基、トリイル基、ナフチル基など、炭素数 7～20 のアラルキル基の具体例としては、たとえばベンジル基、フェネチル基などがあげられる。

【0103】

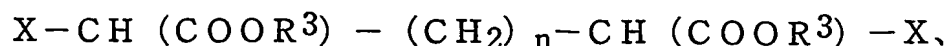
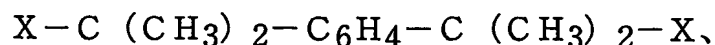
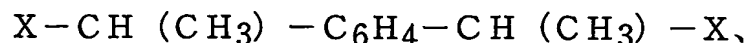
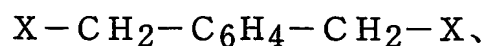
R²である炭素数 1～20 の 1 価の有機基の具体例としては、たとえば R¹と同様の基などがあげられる。

【0104】

前記 1 官能性化合物の具体例としては、たとえば臭化トシル、2-臭化プロピオン酸メチル、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチル、2-臭化イソ酪酸メチル、2-臭化イソ酪酸エチル、2-臭化イソ酪酸ブチルなどがあげられる。これらのうちでは、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチルが、アクリル酸エステル単量体の構造と類似しているために重合を制御しやすい点から好ましい。

【0105】

前記 2 官能性化合物としては、たとえば



$X-C(CH_3)(COOR^3)-(CH_2)_n-C(CH_3)(COOR^3)-X$ 、
 $X-CH(COR^3)-(CH_2)_n-CH(COR^3)-X$
 $X-C(CH_3)(COR^3)-(CH_2)_n-C(CH_3)(COR^3)-X$ 、
 $X-CH_2-CO-CH_2-X$ 、
 $X-CH(CH_3)-CO-CH(CH_3)-X$ 、
 $X-C(CH_3)_2-CO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-CH(C_6H_5)-CO-CH(C_6H_5)-X$ 、
 $X-CH_2-COO-(CH_2)_n-OCO-CH_2-X$ 、
 $X-CH(CH_3)-COO-(CH_2)_n-OCO-CH(CH_3)-X$ 、
 $X-C(CH_3)_2-COO-(CH_2)_n-OCO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-CH_2-CO-CO-CH_2-X$ 、
 $X-CH(CH_3)-CO-CO-CH(CH_3)-X$ 、
 $X-C(CH_3)_2-CO-CO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-CH_2-COO-C_6H_4-OCO-CH_2-X$ 、
 $X-CH(CH_3)-COO-C_6H_4-OCO-CH(CH_3)-X$ 、
 $X-C(CH_3)_2-COO-C_6H_4-OCO-C(CH_3)_2-X$ 、
 $X-SO_2-C_6H_4-SO_2-X$

(式中、 R^3 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基または炭素数7～20アラルキル基を表わす、 n は0～20の整数を表わす、 C_6H_5 、 C_6H_4 、 X は、前記と同様である)

で示される化合物などがあげられる。

【0106】

R^3 の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基の具体例は、 R^1 の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基の具体例と同じであるため、説明は省略する。

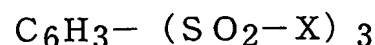
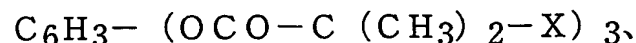
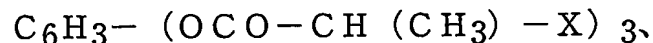
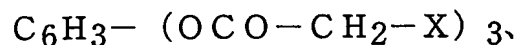
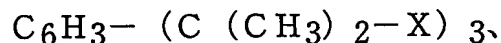
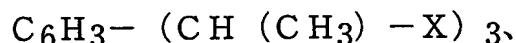
【0107】

前記2官能性化合物の具体例としては、たとえばビス(プロモメチル)ベンゼン、ビス(1-プロモエチル)ベンゼン、ビス(1-プロモイソプロピル)ベン

ゼン、2, 3-ジブロモコハク酸ジメチル、2, 3-ジブロモコハク酸ジエチル、2, 3-ジブロモコハク酸ジブチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジメチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジエチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジブチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジメチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジブチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジメチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジエチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジブチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジメチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジエチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジブチルなどがあげられる。これらのうちでは、ビス(プロモメチル)ベンゼン、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジエチルが、原料の入手性の点から好ましい。

【0108】

前記多官能性化合物としては、たとえば



(式中、 C_6H_3 は3価のフェニル基(3つの結合手の位置は1位～6位のいずれにある組み合わせでもよい)、Xは前記と同じである)

で示される化合物などがあげられる。

【0109】

前記多官能性化合物の具体例としては、たとえばトリス(プロモメチル)ベンゼン、トリス(1-プロモエチル)ベンゼン、トリス(1-プロモイソプロピル)ベンゼンなどがあげられる。これらのうちでは、トリス(プロモメチル)ベンゼンが、原料の入手性の点から好ましい。

【0110】

なお、重合を開始する基以外に、官能基をもつ有機ハロゲン化物またはハロゲ

ン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端または分子内に重合を開始する基以外の官能基が導入された重合体を得られる。このような重合を開始する基以外の官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基などがあげられる。

【0111】

前記開始剤として用いることができる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲン基（ハロゲン原子）が結合している炭素がカルボニル基またはフェニル基などと結合しており、炭素－ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体とのモル比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、ブロック共重合体の分子量を制御することができる。

【0112】

前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体には、とくに限定はないが、好ましいものとしては、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄ならびに2価のニッケルの錯体があげられる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。

【0113】

1価の銅化合物としては、たとえば塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。その中でも塩化第一銅、臭化第一銅が、重合の制御の観点から好ましい。1価の銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル、その誘導体（たとえば4, 4'-ジノリル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジ（5-ノリル）-2, 2'-ビピリジルなど）などの2, 2'-ビピリジル系化合物；1, 10-フェナントロリン、その誘導体（たとえば4, 7-ジノリル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジノリル-1, 10-フェナントロリンなど）などの1, 10-フェナントロリン系化合物；テトラメチルジエチレントリアミン（TMEDA）、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル（2-アミノエチル）アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加してもよい。

【0114】

また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好ましい。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合には、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加してもよい。さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) および2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好ましい。

【0115】

使用する触媒、配位子および活性化剤には、とくに限定はないが、使用する開始剤、単量体および溶媒と必要とする反応速度の関係から適宜決定すればよい。たとえば、アクリル酸エステルなどのアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-臭素結合をもつことが重合制御の点から好ましいため、使用する開始剤が有機臭化物または臭化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリルであることが好ましく、臭化銅、好ましくは臭化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。また、メタアクリル酸エステルなどのメタアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-塩素結合をもつことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機塩化物または塩化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリル、必要に応じてトルエンなどとの混合溶媒であることが好ましく、塩化銅、好ましくは塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。

【0116】

使用する触媒、配位子の量は、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から決定すればよい。たとえば、分子量の高い重合体を得ようとする場合には、分子量の低い重合体を得ようとする場合よりも、開始剤／単量体の比を小さくしなければならないが、そのような場合に、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。また、ガラス転移点が室温より

高い重合体が生成する場合、系の粘度を下げて攪拌効率を上げるために適当な有機溶媒を添加した場合には、反応速度が低下する傾向があるが、そのような場合には、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。

【0117】

前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒中で（塊状重合）、または、各種の溶媒中に行なうことができる。また、塊状重合、各種の溶媒中に行なう重合において、重合を途中で停止させることもできる。

【0118】

前記溶媒としては、たとえば炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、エステル系溶媒、カーボネート系溶媒などを用いることができる。

【0119】

前記炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエンなど、エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなど、ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルムなど、ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなど、ニトリル系溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど、エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチルなど、カーボネート系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどをあげることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0120】

前記溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。また、塊状重合、各種の溶媒中に行なう重合において重合を途中で停止させる場合においても、反応を停止させる点での単量体の転化率は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。

【0121】

前記重合は、室温～200℃の範囲、好ましくは50～150℃の範囲で行なうことができる。

【0122】

前記重合により、ブロック共重合体を製造するには、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤としてつぎのブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などがあげられる。これらの方法はいずれによってもよく、目的に応じて使い分ければよい。製造工程の簡便性の点からは単量体の逐次添加による方法が好ましく、前のブロックの単量体が残存してつぎのブロックに共重合してしまうことを避けたい場合にはあらかじめ合成した重合体を高分子開始剤としてつぎのブロックを重合する方法が好ましい。

【0123】

以下に、単量体の逐次添加による場合、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤としてつぎのブロックを重合する場合について詳細に説明するが、本発明に使用するアクリル系ブロック共重合体の製造方法を限定するものではない。

【0124】

単量体の逐次添加による場合、先に重合させるべく仕込んだ単量体の転化率が80～95%の時点で、つぎに重合させたい単量体を仕込むことが望ましい。転化率が95%をこえるまで（たとえば96～100%まで）重合を進行させた場合には、高分子鎖の成長反応が確率的におさえられる。また、高分子ラジカル同士が反応しやすくなるために、不均化、カップリング、連鎖移動などの副反応が起こりやすくなる傾向がある。転化率が80%未満の時点（たとえば79%以下の時点）でつぎに重合させたい単量体を仕込んだ場合には、先に重合させるために仕込んだ単量体がつぎに重合させたい単量体と混合して共重合してしまうことが問題となる場合がある。

【0125】

また、この場合、単量体の添加の順序として、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（x1）と、まずメタアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにアクリル系単量体を仕

込んで重合させる方法 (y 1) とが考えられるが、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法 (x 1) が、重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

【0126】

あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤としてつぎのブロックを重合する方法として、たとえば1つ目のブロックの重合の所望の時点で、リビング状態で一旦温度を下げ、重合を止めて、1つ目のブロックの単量体を減圧留去などしたのち、2つ目のブロックの単量体を添加する方法があげられる。3つ目以降のブロックを重合させたい場合にも、2つ目のブロックの場合と同様に操作すればよい。この方法では、2つ目以降のブロックの重合時に、残存した前のブロックの単量体が共重合してしまうことを避けることができる。

【0127】

また、この場合、ブロックの重合の順序として、まずアクリル系ブロックを重合させたのちにメタアクリル系ブロックを重合させる方法 (x 2) と、まずメタアクリル系ブロックを重合させたのちにアクリル系ブロックを重合させる方法 (y 2) とが考えられるが、まずアクリル系ブロックを重合させたのちにメタアクリル系ブロックを重合させる方法 (x 2) が重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

【0128】

ここで、アクリル系単量体、メタアクリル系単量体などの転化率の求め方について説明する。

【0129】

転化率を求めるのには、ガスクロマトグラフ (GC) 法、重量法などが適用可能である。

【0130】

GC法は、重合系の反応液を反応開始前および反応途中で随時サンプリングしてGC測定し、単量体と重合系内にあらかじめ添加された内部標準物質との存在

比から、単量体の消費率を求める方法である。この方法の利点は、複数の単量体が系内に存在している場合でも、それぞれの転化率を独立して求めることができることである。重量法は、重合系の反応液をサンプリングして、その乾燥前の重量と乾燥後の重量から固形分濃度を求め、単量体の全体としての転化率を求める方法である。この方法の利点は、簡単に転化率を求めることができることである。これらの方法のうち、複数の単量体が系内に存在する場合、たとえばメタアクリル系単量体の共重合成分としてアクリル系単量体が含まれている場合などには、GC法が好ましい。

【0131】

重合によって得られた反応液は、重合体と金属錯体の混合物を含んでおり、カルボン酸基またはスルホン酸基を含有する有機酸を添加して金属錯体と金属塩を生成させ、生成した金属錯体などの固形分を濾過などにより除去し、引き続き塩基性活性アルミナ、塩基性吸着剤、固体無機酸、陰イオン交換樹脂、セルロース陰イオン交換体などのよる吸着処理により溶液中に残存する酸などの不純物を除去することで、アクリル系ブロック共重合体溶液を得ることができる。

【0132】

このようにして得られたアクリル系ブロック共重合体溶液は、引き続き蒸発操作により重合溶媒および未反応モノマーを除去することにより、アクリル系ブロック共重合体が単離される。

【0133】

前記蒸発方式としては、薄膜蒸発方式、フラッシュ蒸発方式、押出しスクリュウを備えた横形蒸発方式などを用いることができる。これらのうちでも、アクリル系ブロック共重合体が粘着性を有するため、押出しスクリュウを備えた横形蒸発方式単独またはこれと他の蒸発方式とを組み合わせた方式が、効率的な蒸発が可能である点から好ましい。

【0134】

<アクリル系ブロック共重合体 (A) の製法>

アクリル系ブロック共重合体 (A) の製法としては、アクリル系ブロック共重合体 (H) をたとえば180～300℃の高温下で加熱する方法が好ましく用い

られる。その際、アクリル系ブロック共重合体 (H) を重合体溶液の状態に加圧下で加熱してもよく、重合体溶液から溶剤を蒸発、除去しながら加熱してもよく、アクリル系ブロック共重合体 (H) を直接、加熱溶融してもよいが、酸無水物基への反応性や製造の簡便さなどの点から、アクリル系ブロック共重合体 (H) を直接、加熱溶融することが好ましい。さらには、アクリル系ブロック共重合体 (H) を溶融混練することがより好ましい。

【0135】

アクリル系ブロック共重合体 (H) を重合体溶液の状態で加熱する方法としては、耐圧性の反応容器を用いて行なうことができる。

【0136】

また、アクリル系ブロック共重合体 (H) を重合体溶液から溶剤を蒸発、除去しながら加熱する方法としては、押出スクリューを備えた横型蒸発方式などを用いて行なうことができる。

【0137】

さらに、アクリル系ブロック共重合体 (H) を直接、加熱溶融する方法としては、プレス機や射出成形機などを用いて行なうことができる。

【0138】

アクリル系ブロック共重合体 (H) を溶融混練する方法としては、加熱と混練とを同時に行ない得る種々の装置中に行なうことができる。たとえば、通常のゴムの加工に用いられるバンバリー、ニーダー、単軸または多軸の押出機などがあげられる。酸無水物基への反応性や製造の簡便さなどの点から、押出機が好適に用いられる。アクリル系ブロック共重合体 (H) を溶融混練する際、溶融混練時間 (押出機を用いた場合には、押出機中での滞留時間) は、溶融混練する温度、スクリュー構成、 L/D (スクリュー有効長さ L とスクリュー径 D の比)、スクリュー回転数などに応じて適宜決めればよい。

【0139】

<カルボン酸基含有単位 (d) への変換方法>

カルボキシル基含有単位 (d) を、アクリル系ブロック共重合体 (A) に酸無水物基含有単位 (c) の導入の過程で生成させる方法としては、酸無水物基含有

単位(c)の導入方法と同様に、アクリル系ブロック共重合体(H)を重合体溶液の状態に加圧下で加熱してもよく、アクリル系ブロック共重合体(H)を直接、加熱、溶融してもよい。製造の簡便さなどの点から、アクリル系ブロック共重合体(H)を溶融混練することがより好ましい。

【0140】

アクリル系ブロック共重合体(H)を溶融混練する際、溶融混練時間(押出機を用いた場合には、押出機中での滞留時間)は、溶融混練する温度、スクリュー構成、L/D(スクリュー有効長さLとスクリュー径Dの比)、スクリュー回転数などに応じて適宜決めればよい。

【0141】

<カルボキシル基含有単位(e)>

各種シール製品としてアクリル系ブロック共重合体(A)にさらなる耐熱性が必要とされる場合、カルボキシル基含有単位(e)を導入することができる。カルボキシル基を有する重合体のガラス転移温度は、たとえばポリメタアクリル酸が228℃と高く、これらを構成する単量体の導入量を高くすることでブロック共重合体の耐熱性をより向上させることができる。

【0142】

カルボキシル基含有単位(e)の導入は、アクリル系ブロック共重合体(A)の酸無水物基含有単位(c)を加水分解して開環することにより好適に導入することができる。

【0143】

酸無水物基含有単位(c)を加水分解してカルボキシル基含有単位(e)を導入する方法にはとくに限定はなく、アクリル系ブロック共重合体(A)を水とともに加圧下で加熱してもよく、アクリル系ブロック共重合体(A)を水とともに溶融混練してもよい。製造の簡便性、コスト面から、アクリル系ブロック共重合体(A)を水とともに溶融混練するのが好ましい。

【0144】

アクリル系ブロック共重合体(A)を水とともに加圧下で加熱する方法としては、耐圧性の反応器で行なう方法があげられる。

【0145】

アクリル系ブロック共重合体 (A) を水とともに熔融混練する方法としては、加熱と混練とを同時に行ない得る種々の装置中に行なう方法があげられる。たとえば、通常のゴムの加工に用いられるバンバリー、ニイダー、単軸または多軸の押出機などを用いる方法があげられる。カルボキシル基への反応性や製造の簡便さなどの点から、押出機を用いる方法が好ましく、密閉式の押出機を用いる方法がより好ましい。

【0146】

アクリル系ブロック共重合体 (A) を水とともに熔融混練する際の熔融混練時間 (押出機を用いた場合は、押出機中での滞留時間) は、熔融混練する温度、スクリュウ構成、 L/D (スクリュウ有効長さ L とスクリュウ径 D の比)、スクリュウ回転数などに応じて適宜決めればよい。

【0147】

カルボキシル基含有単位 (e) は、酸無水物基含有単位 (c) 中の酸無水物基を加水分解して生成したものを意味するが、酸無水物基含有単位 (c) の導入過程で生成したカルボキシル基含有単位 (d) と区別する必要はなく、カルボキシル基含有単位 (d) とカルボキシル基含有単位 (e) との合計で、アクリル系ブロック共重合体 (A) を構成する単位のうちの 50 重量%以下とすることができる。カルボキシル基含有単位の含有量は、シール製品としてアクリル系ブロック共重合体 (A) に必要とされる物性などに応じて適宜設定すればよい。

【0148】

<組成物>

本発明に使用するアクリル系ブロック共重合体 (A) は、それからシール製品を製造してもよいが、アクリル系ブロック共重合体 (A) と、架橋および (または) 非架橋ゴム (B)、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D) あるいは滑剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) と組み合わせた組成物としてシール製品を製造してもよい。また、前記アクリル系ブロック共重合体 (A) と、架橋および (または) 非架橋ゴム (B) あるいは熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D) とを組み合わせた組成物に

、さらに滑剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) を組み合わせた組成物としてシール製品を製造してもよい。

【0149】

アクリル系ブロック共重合体 (A) と、架橋および (または) 非架橋ゴム (B)、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D)、さらには滑剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) を配合する方法としては、アクリル系ブロック共重合体 (A) に架橋および (または) 非架橋ゴム (B) を加え、ブロック共重合体 (A) の低温特性などの物性を改善する方法や、架橋ゴム (B) にアクリル系ブロック共重合体 (A) を加えることで熱可塑性が付与され、架橋ゴム (B) の加工性およびリサイクル性を改善する方法、アクリル系ブロック共重合体 (A) に熱可塑性樹脂 (C) および熱可塑性エラストマー (D) を加え、アクリル系ブロック共重合体 (A) の機械特性、硬度、低温特性などの物性を改善する方法や、熱可塑性樹脂 (C) および熱可塑性エラストマー (D) にアクリル系ブロック共重合体 (A) を軟質化剤として添加し、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D) の高弾性率を維持しつつ、硬度および圧縮永久歪みを改善させる方法、さらにアクリル系ブロック共重合体 (A) の反応性を利用して2種以上の熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D) に、アクリル系ブロック共重合体 (A) を相溶化剤として添加して、機械特性を改善するなどする方法などがあげられる。

【0150】

また、アクリル系ブロック共重合体 (A) に、滑剤 (E) と無機充填剤 (G) を加えることで、アクリル系ブロック共重合体 (A) の樹脂表面の摩擦性を小さくする方法や、弾性率などの機械特性を改善させたり、さらには加工性を改善する方法などにも利用することができる。

【0151】

アクリル系ブロック共重合体 (A) と、架橋および (または) 非架橋ゴム (B)、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D)、さらに滑剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) との混合割合は、各種シール製品の特성에応じて適宜決定すればよいが、たとえばアクリル系ブロック共重合体 (

A) の低温特性の改善が必要とされる自動車用ガラスランチャネルなどのシール製品や、架橋ゴムの加工性改善のためにアクリル系ブロック共重合体 (A) を加える場合、アクリル系ブロック共重合体 (A) 0.5~99.5重量%、さらには0.5~90重量%と、架橋および (または) 非架橋ゴム (B) 99.5~0.5重量%、さらには99.5~10重量%とからなることが好ましい。アクリル系ブロック共重合体 (A) が0.5重量%より少ない場合、架橋ゴムの加工性改善が不十分になる傾向があり、架橋および (または) 非架橋ゴム (B) が0.5重量%より少ない場合、アクリル系ブロック共重合体 (A) の低温特性改善が不十分になる傾向がある。

【0152】

アクリル系ブロック共重合体 (A) に熱可塑性樹脂 (C) (または) 熱可塑性エラストマー (D) を加える場合、アクリル系ブロック共重合体 (A) 0.5~99.5重量%、さらには0.5~90重量%と、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D) 99.5~0.5重量%、さらには99.5~10重量%とからなることが好ましい。アクリル系ブロック共重合体 (A) が0.5重量%より少ない場合、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D) の機械特性、硬度などの物性改善や相溶性改善が不十分になる傾向があり、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (c) が10重量%より少ない場合、アクリル系ブロック共重合体 (A) の機械特性、硬度などの物性改善が不十分になる傾向がある。

【0153】

アクリル系ブロック共重合体 (A) に、滑剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) を加える場合、アクリル系ブロック共重合体 (A) + 架橋および (または) 非架橋ゴム (B) 100部、またはアクリル系ブロック共重合体 (A) + 熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー 100部に対して、滑剤 (E) 0.01~50部、さらには0.1~30部および (または) 無機充填剤 (F) 0.01~300部、さらには0.1~100部であることが好ましい。滑剤 (E) が0.01部より少ない場合、樹脂表面の摩擦性が大きくなる傾向があり、50部より多い場合、ブリードアウトしやすくなる傾向がある。また、

無機充填剤 (F) が 0.01 部より少ない場合、弾性率などの機械特性が不十分になる傾向があり、300 部より多い場合、引張時の伸びが低下したり、圧縮永久歪が低下する傾向がある。

【0154】

<ゴム (B) >

本発明で使用し得る架橋および (または) 非架橋ゴム (B) における架橋ゴムとは、未加硫のゴムを加硫したゴムまたはコアシェルタイプでグラフト交叉剤などを添加して架橋させたようなものであり、非架橋ゴムとは、加硫などにより架橋されていない未加硫のゴムである。前記架橋ゴムを使用する場合、簡単にブレンドして成形できる点から好ましく、前記非架橋ゴムを使用する場合、リサイクル時に問題とされる可塑剤などを用いずに柔軟性を与えることができる点から好ましい。とくに、前記非架橋ゴムを使用し、アクリル系ブロック共重合体 (A) と動的に熱処理してゴム含有組成物を調製する場合、架橋度合を自在に制御できる点から好ましい。

【0155】

前記動的に熱処理するとは、熔融状態で混練することを意味しており、ユニロイアル (Uniroyal) 社のダブル フィッシャー (W. Fisher) らや、モンサント社のエイ ワイ コラン (A. Y. Coran) らにより開発された熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーのマトリックス中に未架橋ゴムをブレンドし、架橋剤とともに架橋剤が架橋する温度以上で混練しながらゴムを高度に架橋させ、しかもそのゴムを微細に分散させることを意味する。

【0156】

架橋および (または) 非架橋ゴム (B) の具体例としては、たとえばアクリルゴム (ACM)、エチレン-アクリル酸エステル共重合ゴム (AEM)、アクリルニトリル-アクリル酸エステル共重合ゴム (ANM)、塩素化ポリエチレン (CM)、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)、エチレン-プロピレン共重合ゴム (EPM)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム (EPDM)、エチレン-酢酸ビニル共重合ゴム (EVA)、四フッ化エチレン-プロピレンゴム (FEPM)、四フッ化エチレン-プロピレン-フッ化ビニリデンゴム、フッ

素ゴム (FKM)、ポリイソブチレン (PIB)、エピクロロヒドリンゴム (CO)、アクリレートブタジエンゴム (ABR)、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、天然ゴム (NR)、エポキシ化天然ゴム (ENR)、イソプレングム (IR)、ブチルゴム (IIR)、臭素化ブチルゴム (BIIR)、塩素化ブチルゴム (CIIR)、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム (NBR)、水素化ニトリルゴム (H-NBR)、クロロプレングム、ノルボルネングム (NOR)、ポリエステルウレタンゴム (AU)、ポリエーテルウレタンゴム (EU)、シリコングム (VMQ)、フロロシリコングム (FVMQ)、ポリジメチルシロキサン (MQ)、多硫化ゴム、エチレンーメチルアクリレート共重合ゴム (EMA) エチレンーエチルアクリレート共重合ゴム (EEA)、エチレンーメチルメタクリレート共重合ゴム (EMMA) などがあげられる。また、他の樹脂との優れた相溶性を特徴とするコアシェルタイプの架橋ゴムとしてカネエース (鐘淵化学工業 (株) 製)、メタブレン (三菱レイヨン (株) 製) などの市販品をあげることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでは、各種シール製品に必要とされる低温特性、高温特性 (耐熱性) に優れる点から、シリコングム (VMQ) が好ましい。さらに、機械的特性をも併せもつ点から、シリコンをコア部とし、シェル部にメチルメタクリレートなどを用いたコアシェルタイプの架橋シリコングムが好ましい。これ以外にも、アクリル系ブロック共重合体 (A) と相溶性のよいゴムを好適に使用することができる。

【0157】

<熱可塑性樹脂 (C)>

本発明で使用し得る熱可塑性樹脂 (C) としては、たとえばポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテ

ルエーテルケトン樹脂、およびポリアミドイミド樹脂などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでは、アクリル系ブロック共重合体(A)と相溶性のよいものが好適に用いられ、酸無水物基と反応し得る官能基を有するものがより好適に用いられる。酸無水物基と反応し得る官能基としては、アミノ基、水酸基などが例示され、これらを有する熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂などがあげられる。これら以外の酸無水物基と反応する官能基を含有する熱可塑性樹脂も好適に使用することができる。

【0158】

熱可塑性樹脂(C)は、アクリル系ブロック共重合体(A)と動的に熱処理するのが、アクリル系ブロック共重合体(A)の耐熱性、耐油性および低温脆化性を向上させる点から好ましい。

【0159】

<熱可塑性エラストマー(D)>

本発明で使用し得る熱可塑性エラストマー(D)としては、たとえばスチレン系エラストマーやオレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、塩ビ系エラストマー、エステル系エラストマー、アミド系エラストマー、アクリル系エラストマーなどの熱可塑性エラストマーを用いることができる。これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。なかでも各種シール製品に必要とされる耐油性、耐熱性、相溶性の点から、アクリル系エラストマーが、また、耐油性、耐熱性、酸無水物基と反応し得る官能基を有する点から、エステル系エラストマー、アミド系エラストマーが好ましい。これら以外の酸無水物基と反応する官能基を含有する熱可塑性エラストマーも好適に使用することができる。

【0160】

熱可塑性エラストマー(D)は、アクリル系ブロック共重合体(A)と動的に熱処理するのが、柔軟性などのエラストマー性を維持したまま、耐油性、耐熱性、耐候性、耐傷つき性などを付与することができるなどの点から好ましい。

【0161】

<滑剤 (E) >

本発明で使用し得る滑剤 (E) としては、たとえばステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックスなどのワックス類、低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレンなどの低分子量ポリオレフィン、ジメチルポリシロキサンなどのポリオルガノシロキサン、ククタデシルアミン、リン酸アルキル、脂肪酸エステル、エチレンビスステアロアミドなどのアミド系滑剤、4-フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂粉末、二硫化モリブデン粉末、シリコーン樹脂粉末、シリコーンゴム粉末、シリカなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なかでも各種シール製品に必要な樹脂表面の低摩擦性、加工性に優れた点から、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムが好ましい。

【0162】

<無機充填剤 (F) >

本発明で使用し得る無機充填剤 (F) としては、たとえば、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、シリカ、雲母粉、アルミナ、ガラス繊維、金属繊維、チタン酸カリウイスカー、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属粉末などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。なかでも各種シール製品に必要な高弾性率、耐候性、また顔料としても用いることができる点から、カーボンブラックや酸化チタンが好ましい。

【0163】

<組成物の製造方法>

本発明のシール製品の製造には、アクリル系ブロック共重合体 (A) あるいはアクリル系ブロック共重合体 (A) と、架橋および (または) 非架橋ゴム (B)、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D) ならびに滑

剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) の 1 種以上と組み合わせた組成物が使用される。

【0164】

前記組成物を製造または調製する方法には、とくに限定はないが、バンバリーミキサー、ロールミル、ニーダー、単軸または多軸の押出機などの公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法などの既存の方法を用いることができる。

【0165】

前記混練時の温度は、使用するアクリル系ブロック共重合体 (A)、架橋および (または) 非架橋ゴム (B)、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D)、さらに滑剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) の熔融温度などに応じて調整すればよく、たとえば 130～300℃で熔融混練することにより製造することができる。

【0166】

本発明のシール製品の製造に使用されるアクリル系ブロック共重合体 (A) あるいはアクリル系ブロック共重合体 (A) と架橋および (または) 非架橋ゴム (B)、熱可塑性樹脂 (C) および (または) 熱可塑性エラストマー (D)、さらに滑剤 (E) および (または) 無機充填剤 (F) と組み合わせた組成物には、各種シール製品の必要特性に応じて、安定剤 (老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤など)、柔軟性付与剤、難燃剤、離型剤、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤などを添加してもよい。これらの添加剤は、各種シール製品の必要とされる物性や、加工性などに応じて、適宜適したものを選択して使用すればよい。

【0167】

前記安定剤 (老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤など) としては、つぎの化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0168】

前記老化防止剤としては、フェニル α -ナフチルアミン (PAN)、オクチルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン (DPPD)、N, N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン (DNPD)、N-

(1, 3-ジメチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン (IPPN)、N, N'-ジアリル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン誘導体、ジアリル-p-フェニレンジアミン混合物、アルキル化フェニレンジアミン、4, 4'- α 、 α -ジメチルベンジルジフェニルアミン、p, p-トルエンスルフォニルアミノジフェニルアミン、N-フェニル-N'- (3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロプロピル)-p-フェニレンジアミン、ジアリルフェニレンジアミン混合物、ジアリル-p-フェニレンジアミン混合物、N- (1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン誘導体などのアミン系老化防止剤、2-メルカプトベンゾイミダゾール (MBI) などのイミダゾール系老化防止剤、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系老化防止剤、ニッケルジエチル-ジチオカーバメイトなどのリン酸塩系老化防止剤、トリフェニルホスファイトなどの2次老化防止剤などがあげられる。また、前記光安定剤や紫外線吸収剤としては、4-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、モノグリコールサリチレート、オキザリック酸アミド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0169】

前記柔軟性付与剤としては、たとえば熱可塑性樹脂やゴムに通常配合される可塑剤、軟化剤、オリゴマー、油分 (動物油、植物油など)、石油留分 (灯油、軽油、重油、ナフサなど) などがあげられる。

【0170】

前記軟化剤としては、たとえばパラフィン系オイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイルなどのプロセスオイル

などがあげられる。

【0171】

前記可塑剤としては、たとえばフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸誘導体；ジメチルイソフタレートのようなイソフタル酸誘導体；ジ-(2-エチルヘキシル)テトラヒドロフタル酸のようなテトラヒドロフタル酸誘導体；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸イソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジブチルジグリコールなどのアジピン酸誘導体；アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸誘導体；セバシン酸ジブチルなどのセバシン酸誘導体；ドデカン二酸誘導体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸誘導体；フマル酸ジブチルなどのフマル酸誘導体；p-オキシ安息香酸2-エチルヘキシルなどのp-オキシ安息香酸誘導体、トリメリト酸トリス-2-エチルヘキシルなどのトリメリト酸誘導体；ピロメリト酸誘導体；クエン酸アセチルトリブチルなどのクエン酸誘導体；イタコン酸誘導体；オレイン酸誘導体；リシノール酸誘導体；ステアリン酸誘導体；その他の脂肪酸誘導体；スルホン酸誘導体；リン酸誘導体；グルタル酸誘導体；アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの2塩基酸とグリコールおよび1価アルコールなどとのポリマーであるポリエステル系可塑剤、グルコール誘導体、グリセリン誘導体、塩素化パラフィンなどのパラフィン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート誘導体、N-ブチルベンゼンアミドなどのベンゼンスルホン酸誘導体などがあげられるが、これらに限定されるものではなく、ゴム用または熱可塑性樹脂用可塑剤として広く市販されているものなどの種々の可塑剤を用いることができる。

【0172】

前記市販されている可塑剤としては、チオコールTP（モートン社製）、アデカサイザーO-130P、C-79、UL-100、P-200、RS-735（旭電化工業（株）製）、サンソサイザーN-400（新日本理化（株）製）、BM-4（大八化学工業（株）製）、EHPB（上野製薬（株）製）、UP-1000（東亜合成化学（株）製）などがあげられる。

【0173】

前記油分としては、たとえばひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、パインオイル、トール油、ゴマ油、ツバキ油などの植物油などがあげられる。

【0174】

そのほかの柔軟性付与剤としては、ポリブテン系オイル、スピンドル油、マシン油、トリクレジルホスフェートなどがあげられる。

【0175】

前記柔軟性付与剤としては、アクリル系ブロック共重合体（A）や熱可塑性樹脂（B）、熱可塑性エラストマー（C）との親和性に優れたものを用いるのが好ましい。なかでも、低揮発性で加熱減量の少ない可塑剤であるアジピン酸誘導体、フタル酸誘導体、グルタル酸誘導体、トリメリト酸誘導体、ピロメリト酸誘導体、ポリエステル系可塑剤、グリセリン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤などが好適に使用される。

【0176】

前記難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0177】

また、アクリル系ブロック共重合体（A）と、架橋および（または）非架橋ゴム（B）、熱可塑性樹脂（C）および（または）熱可塑性エラストマー（D）との相溶性を良好にするために、相溶化剤として種々のグラフトポリマーやブロックポリマーを添加してもよい。

【0178】

前記相溶化剤としては、クレイトンシリーズ（シェルジャパン（株）製）、タフテックシリーズ（旭化成工業（株）製）、ダイナロン（日本合成ゴム（株）製）、エポフレンド（ダイセル化学工業（株）製）、セプトン（クラレ（株）製）、ノフアロイ（日本油脂（株）製）、レクスパール（日本ポリオレフィン（株）製）、ボンドファースト（住友化学工業（株）製）、ボンダイン（住友化学工業（株）製）、アドマー（三井化学（株）製）、ユーメックス（三洋化成工業（株）製）、VMX（三菱化学（株）製）、モディーパー（日本油脂（株）製）、スタフィロイド（武田薬品工業（株）製）、レゼタ（東亜合成（株）製）などの市販品をあげることができる。これらは、各種シール製品に対してブロック共重合体（A）の物性を補うために用いる架橋および（または）非架橋ゴム（B）、熱可塑性樹脂（C）および（または）熱可塑性エラストマー（D）の組み合わせに応じて適宜選択して使用することができる。

【0179】

さらに、アクリル系ブロック共重合体（A）と、架橋および（または）非架橋ゴム（B）、熱可塑性樹脂（C）および（または）熱可塑性エラストマー（D）を含む組成物を動的に熱処理して製造する際に架橋（動的架橋）させる場合、架橋剤の種類や動的な架橋条件（温度、時間）などは、アクリル系ブロック共重合体（A）の種類に応じて適宜決定すればよく、とくに限定はない。

【0180】

前記架橋剤としては、一般的なゴム架橋剤（架橋剤）を用いることができる。

【0181】

前記一般的なゴム架橋剤の具体例としては、たとえば粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどのイオウ系架橋剤、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジ（パーオキシルベンゾエート）などの有機過酸化物系架橋剤などがあげられる。

【0182】

また、前記有機過酸化物系架橋剤を使用する場合には、必要に応じて、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートのような多官能性ビニルモノマー、またはエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマーを架橋助剤として添加してもよい。このような化合物を使用することにより、均一かつ効率的な架橋反応にすることができる。

【0183】

また、前記架橋剤として、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や塩化スズ、クロロプレンなどのハロゲンドナーと、アルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系のフェノール樹脂系架橋剤や、分子内にSiH基を2個以上もつ有機オルガノシロキサン系化合物を用いることもできる。

【0184】

前記有機オルガノシロキサン系化合物を用いる架橋法は、SiH基のゴム成分中の不飽和炭化水素基への選択的な付加反応（ヒドロシリル化反応）を利用するものであり、架橋剤となり得るためには、2分子以上のゴムに付加することが必要条件であるから、分子中に2個以上のSiH基をもつ必要がある。分子内にSiH基を2個以上もつ有機オルガノシロキサン系化合物は、環状ポリシロキサン類、線状ポリシロキサン類、4面体シロキサン類の構造をもつ化合物や、該化合物から誘導された化合物および（または）ポリマーを用いればよい。

【0185】

分子内にSiH基を2個以上もつ有機オルガノシロキサン系化合物類を架橋剤として用いる場合、ヒドロシリル化反応を促進するために、パラジウム、ロジウム、白金などの族遷移金属またはそれらの化合物、錯体、過酸化物、アミン、ホスフィンなどのヒドロシリル化触媒や、有機過酸化物を助触媒のビスマレイミド化合物と併用した系を触媒として用いればよい。

【0186】

さらに、その他の架橋剤として、亜鉛華、酸化マグネシウム、リサージ、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリンなどがあげられる。

【0187】

また、必要に応じて、架橋促進剤や架橋促進助剤を添加してもよい。

【0188】

前記架橋促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系などの一般的な架橋促進剤を用いることができる。

【0189】

前記アルデヒド・アンモニア系架橋促進剤の具体例としては、ヘキサメチレンテトラミンなど；グアニジン系架橋促進剤としては、ジフェニルグアニジンなど；チアゾール系架橋促進剤としては、ジベンゾチアジルジサルファイド (DM)、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなど；スルフェンアミド系架橋促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアゾリルスルフェンアמידCBS)、N-オキシジエチレンベンゾチアゾリル-2-スルフェンアמיד、N-ト-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアמיד、2-(チモルポリニルジチオ)ベンゾチアゾールなど；チウラム系架橋促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド (TMTD)、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド (TMTM)、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイドなど；ジチオ酸塩系架橋促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-*n*-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Te-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ピペコリンピペコリルジチオカーバメートなど；チオウレア系架橋促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレアなどがあげられる。

【0190】

前記架橋促進助剤としては、一般的なゴム用助剤、たとえば亜鉛華、ステアリン酸やオレイン酸、これらのZn塩などがあげられ、これらを架橋促進剤と併用することができる。

【0191】

本発明において、必要な架橋剤などは、動的な架橋条件（温度、時間）や、製造される組成物の物性に応じて適宜選択すればよいが、製造される組成物に耐熱性が要求される場合などには、有機過氧化物系架橋剤を用いるのが好ましい。

【0192】

前記組成物の製造に使用する混練機としては、加熱と混練とを同時に行ない得る種々の装置、たとえば通常のゴムの加工に用いられるバンバリーミキサー、ロールミル、ニーダー、単軸または多軸（たとえば2軸）の押出機などの公知の装置を用い、機械的に混合してペレット状に賦形する方法などの既存の方法を用いることができる。

【0193】

前記組成物製造時の混練温度は、使用するアクリル系ブロック共重合体（A）の熔融温度などに応じて調整すればよく、たとえば100～300℃であるのが好ましく、150～250℃であるのがより好ましい。

【0194】

本発明のシール製品の成形は、前記組成物を、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形、発泡成形、射出成形、インジェクションブローなどの任意の成形加工法によって成形加工することにより行なうことができる。これらのうちでは、射出成形が、簡便である点から好ましい。

【0195】

前記組成物から本発明のシール製品を成形する際の条件としては、たとえば射出成形法による場合、一般にシリンダー温度150～240℃、ノズル温度200℃、射出速度：低速、金型温度：40～70℃のごとき成形条件があげられる。

【0196】

前記のごとき方法により製造された本発明のシール製品は、優れた耐油性、耐熱性、耐候性、圧縮永久歪などを有するものであり、ダストカバーなどに好適に使用することができ、従来のシール製品、たとえば加硫ゴム系と比較して、成形工程の簡素化やリサイクル性に優れ、オレフィン系熱可塑性エラストマーと比較して、より優れた耐油性、耐候性を有することができる。

【0197】

前記シール製品の用途としては、たとえば自動車用シール製品、家庭用電気製品用シール製品、事務用電気製品用シール製品などがあげられる。具体的には、オイルシール、往復動用オイルシールなどの各種オイルシール、グランドパッキン、リップパッキン、スクイーズパッキンなどの各種パッキン、サスペンション用ダストカバー、サスペンション・タイロッド用ダストカバー、スタビライザ・ダイロッド用ダストカバーなどの各種ダストカバー、樹脂インテークマニホールドガスケット、スロットルボディ用ガスケット、パワーステアリングベーンポンプ用ガスケット、ヘッドカバー用ガスケット、給湯機自給式ポンプ用ガスケット、フィルタガスケット、配管継手（ABS&HBB）用ガスケット、HDD用トップカバーガスケット、HDD用コネクタガスケット、また金属と合わせたシリンダヘッドガスケット、カークーラーコンプレッサーガスケット、エンジン周りガスケット、ATセパレートプレート、汎用ガスケット（工業用ミシン、釘打ち機など）などの各種ガスケット、ニードルバルブ、プランジャーバルブ、水・ガス用バルブ、ブレーキ用バルブ、飲用バルブ、アルミ電解コンデンサ用安全バルブなどの各種バルブ、真空倍力装置用や水・ガス用のダイヤフラム、シールワッシャー、ボアプラグ、高精度ストッパなどの緩衝性能を主とした各種ストッパ、プラグチューブシール、インジェクションパイプシール、オイルレシーバ、ブレーキドラムシール、遮光シール、プラグシール、コネクタシール、キーレスエントリーカバーなどの精密シールゴムなどがあげられる。また、自動車用品のドアウェザストリップなどの各種ウェザストリップ、トランクシール、ガラスランチャネルなどもシール製品としてあげられる。

【0198】

【実施例】

つぎに、本発明のシール製品を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0199】

なお、以下における、EA、BA、MEA、MMA、TBMA、TBA、HEAは、それぞれアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸t-ブチル、アクリル酸t-ブチルおよびアクリル酸2-ヒドロキシエチルを意味する。

【0200】

また、本明細書における分子量は、以下に示すGPC分析装置を使用し、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレンゲルカラムを使用したGPC測定を行なって求めたポリスチレン換算の分子量である。

【0201】

<試験方法>

(分子量)

アクリル系ブロック共重合体の分子量は、GPC分析装置（システム：ウォーターズ（Waters）社製のGPCシステム、カラム：昭和電工（株）製のShodex K-804（ポリスチレンゲル））で測定した。クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0202】

(6員環酸無水物基変換分析)

アクリル系ブロック共重合体の6員環酸無水物基変換反応の確認は、赤外スペクトル分析（（株）島津製作所製、FTIR-8100を使用）および核磁気共鳴分析（BRUKER社製、AM400を使用）により行なった。

【0203】

核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は、6員環酸無水物型構造のブロック体とともに、重クロロホルムを測定溶剤として分析を行なった。

【0204】

(酸基変換分析)

アクリル系ブロック共重合体のカルボン酸基含有単位への分解反応の確認は、赤外スペクトル分析（（株）島津製作所製、FTIR-8100を使用）および核磁気共鳴分析（BRUKER社製、AM400を使用）を用いて行なった。

【0205】

核磁気共鳴分析用溶剤として、カルボン酸エステル構造のブロック体は重クロロホルム、カルボン酸含有型ブロック体は重メタノールを測定溶剤として分析を行なった。

【0206】

（硬度）

JIS K6301に準拠し、23℃における硬度（JIS A）を測定した。

【0207】

（引張特性（機械強度））

JIS K7113に記載の方法に準じて、（株）島津製作所製のオートグラフAG-10TB型を用いて測定した。測定は $n=3$ で行ない、試験片が破断したときの強度（MPa）および伸び（%）の平均値を採用した。試験片は2（1／3）号形の形状で、厚さが約2mm厚のものを用いた。試験は、23℃、50mm／分の試験速度で行なった。試験片は、原則として、試験前に温度 23 ± 2 ℃、相対湿度 $50 \pm 5\%$ で48時間以上、状態調節したものを用いた。

【0208】

（圧縮永久歪み）

JIS K6301に準拠し、円柱形成形体を圧縮率25%の条件で70℃、100℃、120℃または150℃で、22時間または72時間保持し、室温で30分放置したのち、成形体の厚さを測定し、歪みの残留度を計算した。

【0209】

圧縮永久歪み0%で歪みが全部回復し、圧縮永久歪み100%で歪みが全く回復しないことを意味する。

【0210】

（耐油性）

ASTM D638に準拠し、150℃に保持したASTMオイルNo. 3中に組成物の成形体を72時間浸し、重量変化率（重量%）を求めた。また、浸漬後の形状を下記の基準で評価した。

形状：保持＝○、やや膨潤＝○～△、膨潤＝△、激しく膨潤または一部溶解＝×、完全溶解＝××

【0211】

（摩擦性）

JIS K7215に準拠し、同材料同士の擦れによる摩擦性を測定するため、2mm厚のシートを相手材料として20×20mmと試験片として80×200mmの形状に切り出し、SURFACE PROPERTY TESTER（HEIDON社製 TYPE：14DR）を用いて動的摩擦係数を求めた。試験条件は荷重100gf、速度50mm/分で行なった。粘着性などが強いために測定できない場合は、×と判定した。

【0212】

（リサイクル性）

前記引張特性などの評価のために得たシートを、再度、ラボプラストミル（東洋精機（株）製）にて前記シートを作成するために行なった加工温度で混練し、各温度でプレス加工を行なった。

【0213】

リサイクル性の評価は、混練前と同様のシートが得られた場合は、リサイクル性がよいと判断して○、混練前と同様のシートを得られなかった場合は、リサイクル性がわるいと判断して×と判定した。

【0214】

（低温脆化性）

JIS K7216に準拠し、2mm厚の成形体シートを38×6mmに切り出して低温脆化温度測定器（東洋精機（株）製）にて低温脆化温度を測定した。

【0215】

（加工性）

前記引張特性などを評価するために得た2mm厚の成形体シートを細かくペレ

ット状にして溶融粘度 (1500 poise) に対する加工温度をキャピログラフ (東洋精機 (株) 製) で測定した。

条件; キャピラリー長さ 10 mm、キャピラリー径 1 mm、バレル径 9.55 mm

【0216】

<ブロック共重合体の製造>

製造例 1 [(MMA-co-TBMA) -b- (BA-co-EA-co-MEA) -b- (MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA=80/20 (mol %), (BA-co-EA-co-MEA) / (MMA-co-TBMA)=60/40 (重量%)) 型ブロック共重合体 (以下、20T3A6 と記載する) の合成]

20T3A6 を得るために以下の操作を行なった。

【0217】

5 L セパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅 10.6 g (73.7 mmol) を計り取り、アセトニトリル (窒素バブリングしたもの) 140 ml を加えた。30 分間 70℃ で加熱攪拌したのち、開始剤 2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル 5.31 g (14.8 mmol) および BA 281 ml (1.96 mol)、EA 267 ml (2.47 mol)、MEA 151 ml (1.18 mol) を加えた。85℃ で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン 1.54 ml (7.38 mmol) を加えて重合を開始した。

【0218】

重合開始から一定時間ごとに、重合溶液から重合溶液約 0.2 ml をサンプリングし、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析により BA の転化率を決定した。ジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BA の転化率が 94%、EA の転化率が 94%、MEA の転化率が 96% の時点で、TBMA 129 ml (0.8 mol)、MMA 341 ml (3.19 mol)、塩化銅 7.30 g (73.8 mmol)、酢酸ブチル 14 ml (0.1 mol) およびトルエン (窒素バブリングしたもの) 1739 ml を加えた。同様に、TBMA、MMA の転化率を決定した。TBMA の転化率が 61%、MMA の転

化率が56%の時点で、トルエン1500mlを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

【0219】

反応溶液をトルエン2.0Lで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物17.9gを加えて室温で3時間攪拌した。ポリマー溶液に吸着剤キョーワード500SH（協和化学（株）製）を12.0g加えて室温でさらに3時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のブロック共重合体20T3A6を得た。

【0220】

得られたブロック共重合体20T3A6のGPC分析を行なったところ、数平均分子量（ M_n ）が118927、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.49であった。

【0221】

製造例2 [(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA=50/50 (mol %)、(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA)=60/40 (重量%)) 型ブロック共重合体（以下、50T3A6と記載する）の合成]

5Lセパラブルフラスコを用い、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル5.31g (14.8mmol)、BA 281ml (1.96mol)、EA 267ml (2.47mol)、MEA 151ml (1.18mol)の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、EAの転化率が95%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 435ml (2.70mol)、MMA 287ml (2.70mol)を添加した。TBMAの転化率が67%、MMAの転化率が59%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体（50T3A6）を得た。

【0222】

得られたブロック共重合体（50T3A6）のGPC分析を行なったところ、

数平均分子量 (M_n) が 96778、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.46 であった。

【0223】

製造例3 [TBMA-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-TBMA ((BA-co-EA-co-MEA)/TBMA=60/40 (重量%)) 型ブロック共重合体 (以下、100T3A6と記載する) の合成]

5Lセパラブルフラスコを用い、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル 5.69g (15.8mmol)、BA 301ml (2.10mol)、EA 286ml (2.64mol)、MEA 162ml (1.26mol) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が96%、EAの転化率が96%、MEAの転化率が98%の時点でTBMA 636ml (3.94mol) を添加した。TBMAの転化率が77%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体 (100T3A6) を得た。

【0224】

得られたブロック共重合体 (100T3A6) のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 (M_n) が90416、分子量分布 (M_w/M_n) が1.43であった。

【0225】

製造例4 [TBMA-b-(BA-co-MEA)-b-TBMA ((BA-co-MEA)/TBMA=60/40 (重量%)) 型ブロック共重合体 (以下、100T2A6と記載する) の合成]

5Lセパラブルフラスコを用い、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル 5.45g (15.1mmol)、BA 369ml (2.57mol)、MEA 331ml (2.57mol) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が94%、MEAの転化率が97%の時点でTBMA 503ml (3.10mol) を添加した。TBMAの転化率が72%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体 (100T2A6) を得た。

【0226】

得られたブロック共重合体 (100T2A6) のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 (M_n) が80400、分子量分布 (M_w/M_n) が1.55であった。

【0227】

製造例5 [(MMA-(BA-co-HEA))-MMA型ブロック共重合体(以下、10HBA7と記載する)の合成]

10HBA7を得るために以下の操作を行なった。

【0228】

500mlセパラブルフラスコの重合容器を用い、開始剤2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル5.8g (16.3mmol)、BA 832ml (5.8mol) およびHEA 67.5ml (0.6mol) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%、HEAの転化率が100%の時点でMMA 374ml (3.5mol) を添加した。MMAの転化率が61%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体 (10HBA7) を得た。

【0229】

得られたブロック共重合体のGPC分析を行なったところ、数平均分子量 (M_n) が130010、分子量分布 (M_w/M_n) が1.67であった。 $^1\text{H-NMR}$ で測定した組成比は、BA/HEA/MMA=65/7/28 (重量%) であった。

【0230】

製造例6 [(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA) (MMA/TBMA=80/20 (mol%)、BA/(MMA-co-TBMA)=70/30 (重量%)) 型ブロック共重合体(以下、20TBA7と記載する)の合成]

5Lセパラブルフラスコを用い、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル5.65g (15.7mmol)、BA 900ml (6.28mol) の仕込み比で重合を行ない、BAの転化率が95%の時点でTBMA 151.9ml (0.94mol)、MMA 400.9ml (3.77mol) を添加した。TBM

Aの転化率が70%、MMAの転化率が64%の時点で反応を終了させた。それ以外は製造例1と同様に製造し、目的とするブロック共重合体(20TBA7)を得た。

【0231】

得られたブロック共重合体(20TBA7)のGPC分析を行なったところ、数平均分子量(M_n)が122858、分子量分布(M_w/M_n)が1.46であった。

【0232】

また、製造例6で得られたブロック共重合体(20TBA7)700gとイルガノックス1010(チバガイギー社製)1.4gとを240℃に設定した加圧ニーダー((株)モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー)を用いて70rpmで20分間溶融混練して、目的の6員環酸無水物基含有ブロック共重合体(得られたポリマーを、以下、20ANBA7と記載する)を得た。さらに、この6員環酸無水物含有ブロック共重合体(20ANBA7)600gを水2500gとともに耐圧容器に入れ、200℃で2時間加熱し、目的のカルボキシル基含有ブロック共重合体(得られたポリマーを、以下、20CBA7と記載する)を得た。

【0233】

製造例7 [MMA-BA-MMA (BA/MMA=70/30(重量%))型ブロック共重合体(以下、MBAMと記載する)の合成]

MBAMを得るために以下の操作を行なった。

【0234】

5Lセパラブルフラスコ内を窒素置換したのち、臭化銅11.3g(78.5mmol)を計り取り、アセトニトリル(モレキュラーシーブスで乾燥後窒素バブリングしたもの)180mlを加えた。5分間70℃で加熱攪拌したのち、ふたたび室温に冷却し、開始剤2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル5.7g(15.7mmol)、BA 804.6g(900.0ml)を加えた。80℃で加熱攪拌し、配位子ジエチレントリアミン1.6ml(7.9mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液から重合溶液約0.

2 ml をサンプリングし、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析により B A の転化率を求めた。ジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。B A の転化率が 95% の時点で、MMA 345.7 g (369.3 ml)、塩化銅 7.8 g (78.5 mmol)、ジエチレントリアミン 1.6 ml (7.9 mmol)、トルエン (モレキュラーシーブスで乾燥後窒素バブリングしたもの) 1107.9 ml を加えた。同様にして、MMA の転化率を求めた。

【0235】

MMA の転化率が 85%、B A の転化率が 98% の時点で、トルエン 1500 ml を加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

【0236】

反応中、重合溶液は常に緑色であった。

【0237】

反応溶液をトルエン 4000 ml で希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物 22.1 g を加えて室温で 3 時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いたのち、ポリマー溶液に吸着剤 (キョーワード 500 SH) を 9.7 g 加えて室温でさらに 3 時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的の MBAM を得た。

【0238】

得られた MBAM の GPC 分析を行なったところ、数平均分子量 (M_n) が 119200、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.51 であった。また、NMR による組成分析を行なったところ、B A / MMA = 72 / 28 (重量%) であった。

【0239】

製造例 8 [MMA-b-(B A-co-E A-co-ME A)-b-MMA (B A-co-E A-co-ME A) / MMA = 70 / 30 (重量%)] 型ブロック共重合体 (以下、M3AM と記載する) の合成]

M3AM を得るために以下の操作を行なった。

【0240】

500 ml セパラブルフラスコを用い、臭化銅 1.37 g (9.5 mmol)

、アセトニトリル（窒素バブリングしたもの）20 ml、開始剤2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.69 g（1.9 mmol）、BA 40.2 ml（280 mmol）、EA 38.2 ml（352 mmol）およびMEA 21.6 ml（168 mmol）を実施例1と同様の手順で加えたのち、配位子ジエレントリアミン0.20 ml（1.0 mmol）を加えて重合を開始した。

【0241】

BAの転化率が95%、EAの転化率が95%およびMEAの転化率が96%の時点で、MMA 42.8 ml（400 mmol）、塩化銅1.82 g（18.5 mmol）、ジエレントリアミン0.20 ml（1.0 mmol）およびトルエン（窒素バブリングしたもの）128.5 mlを加え、BAの転化率が97%、EAの転化率が97%、MEAの転化率が98%、MMAの転化率が82%の時点で、トルエン150 mlを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

【0242】

反応溶液をトルエン400 mlで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物2.21 gを加えて室温で3時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いたのち、ポリマー溶液に吸着剤（キョーワード500SH）を0.97 g加えて室温でさらに3時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のM3AMを得た。

【0243】

得られたブロック共重合体のGPC分析を行なったところ、数平均分子量（ M_n ）が113000、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.49であった。

【0244】

組成分析を行なったところ、EA/BA/MEA/MMA=24/33/15/28（重量%）であった。

【0245】

実施例1 [ブロック共重合体20T3A6の6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例1で得られたブロック共重合体(20T3A6) 700gとイルガノックス1010(チバガイギー社製) 1.4gとを、240℃に設定した加圧ニーダー((株)モリヤマ製、DS1-5MHB-E型ニーダー)を用いて70rpmで20分間溶融混練して、目的の6員環酸無水物基含有ブロック共重合体(得られたポリマーを、以下、20AN3A6と記載する)を得た。

【0246】

t-ブチルエステル部位の6員環酸無水物基への変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)分析および¹³C-NMR(核磁気共鳴スペクトル)分析により確認することができた。

【0247】

すなわち、IR分析では、変換後には1800cm⁻¹あたりに酸無水物基に由来する吸収スペクトルが見られるようになることから確認することができた。¹³C-NMR分析では、変換後にはt-ブチル基のメチン炭素由来の82ppmのシグナルおよびメチル炭素由来の28ppmのシグナルが消失することから確認することができた。

【0248】

また、得られた塊状のサンプルを240℃で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体について、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0249】

さらに、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて耐油性および引張特性を測定した。

【0250】

また、得られたシート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0251】

結果を表1に示す。

【0252】

実施例2～4 [6員環酸無水物化反応および特性評価]

製造例 2～4 で得られたブロック共重合体を用いて、実施例 1 と同様にして 6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体を合成した（以下、得られたブロック共重合体を、それぞれ製造例の順に 50AN3A6、100AN3A6、100AN2A6 と記載する）。

【0253】

また、実施例 1 と同様にして、直径 30 mm および厚さ 12 mm の圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0254】

また、同様に熱プレス成形して厚さ 2 mm のシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて耐油性および引張特性を測定した。

【0255】

さらに、得られたシート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0256】

結果を表 1 に示す。

【0257】

実施例 5～7 [6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体の加水分解によるカルボキシル基化反応および特性評価]

実施例 1～3 で得られた 6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体（20AN3A6、50AN3A6、100AN3A6）のそれぞれ 600 g を水 2500 g とともに耐圧容器に入れ、200℃で 2 時間加熱し、目的のカルボキシル基含有ブロック共重合体（得られたポリマーを、以下、20C3A6、50C3A6、100C3A6 と記載する）を得た。

【0258】

6 員環酸無水物基のカルボキシル基含有基への変換は、IR 分析および¹³C-NMR 分析により確認することができた。すなわち、IR 分析では、変換後には 1800 cm⁻¹あたりの酸無水物基に由来する吸収スペクトルが消失することから確認することができた。また、¹³C-NMR 分析では、172 ppm に観察さ

れる酸無水物基が加水分解反応後、定量的に180～182 ppmに観察されるカルボキシル基に変換されることから確認することができた。

【0259】

得られたカルボキシル基含有ブロック共重合体100部に対して、イルガノックス1010（チバガイギー社製）0.2部を配合し、それぞれの温度（20℃、3A6/180℃、50℃、3A6/200℃、100℃、3A6/230℃）に設定したラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いて100 rpmで20分間溶融混練して、塊状のサンプルを得た。

【0260】

得られたサンプルを、それぞれの設定温度（20℃、3A6/180℃、50℃、3A6/200℃、100℃、3A6/230℃）で熱プレス成形し、直径30 mmおよび厚さ12 mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0261】

また、同様に熱プレス成形し、厚さ2 mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて耐油性および引張特性を測定した。

【0262】

また、得られたシート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0263】

結果を表1に示す。

【0264】

実施例8 [6員環酸無水物基含有ブロック共重合体のジエチルアミン添加によるアミド化反応および特性評価]

実施例2で得られた6員環酸無水物基含有ブロック共重合体（50AN3A6）20 gをジエチルアミン16 gとともに耐圧容器に入れ、200℃で4時間加熱し、塊状のアミド基含有ブロック共重合体（得られたポリマーを、以下、50N3A6と記載する）を得た。

【0265】

得られたアミド基含有ブロック共重合体を、250℃の設定温度で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体を用いて硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0266】

また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて耐油性および引張特性を測定した。

【0267】

さらに、得られたシート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0268】

結果を表1に示す。

【0269】

比較例1～2

製造例7、8で製造した重合体100部に、イルガノックス1010（チバガイギー社製）0.2部を配合し、190℃に設定したラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いて50rpmで20分間溶融混練し、塊状の組成物を得た。

得られた組成物を、190℃の設定温度で熱プレス成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの圧縮永久歪み評価用の円柱状成形体を得、得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0270】

また、同様に熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて、耐油性および引張特性を測定した。

【0271】

さらに、得られたシート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0272】

結果を表1に示す。

【0273】

比較例3

架橋された厚さ 2 mm のクロロプレンシート状成形体から直径 30 mm の円形物を切り出し、それを 6 枚重ねて圧縮永久歪み評価用成形体を得、得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0274】

また、シート状成形体からダンベルなどを切り出し、耐油性および引張特性を測定した。

【0275】

さらに、シート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0276】

結果を表 1 に示す。

【0277】

比較例 4

オレフィン系エラストマーであるサントプレーン 211-55 (エーイーエス・ジャパン (株) 製) をスクリュウ回転数 100 rpm、170℃ に設定したラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて溶融混練したサンプルを得た。得られたサンプルを設定温度 170℃ で熱プレス成形し、直径 30 mm および厚さ 1.2 mm の円柱状成形体を得た。得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0278】

また、同様に得られたサンプルを設定温度 170℃ で熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて、耐油性および引張特性を測定した。

【0279】

さらに、得られたシート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0280】

結果を表 1 に示す。

【0281】

比較例 5

エステル系エラストマーであるペルブレン P30B（東洋紡績（株）製）をスクリー回転数 50 rpm、190℃に設定したラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いて熔融混練し、サンプルを得た。

【0282】

得られたサンプルを設定温度 190℃で熱プレス成形し、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円柱状成形体を得、得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0283】

また、同様に得られたサンプルを設定温度 190℃で熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得、得られたシート状成形体を用いて耐油性および引張特性を測定した。

【0284】

さらに、得られたシート状成形体を再度プラストミルで混練し、リサイクル性を評価した。

【0285】

結果を表 1 に示す。

【0286】

【表 1】

表 1

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	比較例				
									1	2	3	4	5
ブロック共重合体	20AN3A6	50AN3A6	100AN3A6	100AN2A6	20C3A6	50C3A6	100C3A6	50N3A6	MBAM	M3AM	CR	211-55	P-30B
硬度(JIS-A)	45	35	23	29	62	42	30	28	22	38	63	53	79
引張特性													
破断強度(MPa)	11	9	6	5	10	9	5	5	8.6	6.6	17	5	25
破断伸び(%)	295	320	372	255	255	277	325	240	339	621	350	438	1426
重量変化率(wt%)	21.7	19.5	20.6	18.8	16.9	18.4	19.4	18.9	54.9	21	30	189.5	64
耐油性													
浸漬後の形状	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	△
									49	76		28.7	65
圧縮	57		39.5		49.3	47.4	44	35.3					
永久歪み		57.2											
				44.3							33		
リサイクル性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

【0287】

表1（実施例1～8および比較例1～5）の結果から明らかなように、本発明に使用するブロック共重合体は、リサイクル性を有し、圧縮永久歪みおよび耐油性がともに良好で、成形などに必要な強度を維持していることがわかる。加えて、官能基の導入によって凝集力が向上しているにもかかわらず、低硬度かつ柔軟で、良好な圧縮永久歪み・引張特性を示す材料であることがわかる。

【0288】

一方、表1の結果から、比較例1および2ともにリサイクル性は有するが、比較例1の場合、耐油性が不十分であること、比較例2の場合、圧縮永久歪みが不十分であることがわかる。また、比較例3の場合、引張特性および圧縮永久歪は良好であるが、架橋ゴムであるため、リサイクル性がわるいことがわかる。さらに、比較例4の場合、リサイクル性を有し、圧縮永久歪みが良好であるが、耐油性が不十分であることがわかる。そして、比較例5の場合、リサイクル性を有し、良好な引張特性は示すが、耐油性および圧縮永久歪みが不十分であることがわかる。

【0289】

<ゴム組成物および熱可塑性エラストマー組成物>

実施例9～10

カルボキシル基含有ブロック共重合体（20C3A6）100部に対して、実施例9ではゴム1（パウダー状NBR、JSR（株）製、PN20HA）、実施例10では架橋ゴム1（シリコーン-アクリル複合ゴム、三菱レイヨン（株）製、S-2001）をそれぞれ10部加え、設定温度180℃、回転数100rpmで10分間プラストミルで混練し、塊状の組成物を得た。得られた組成物を用いて直径30mm、厚さ12mmの円柱状成形体を製造し、硬度、圧縮永久歪みを測定した。

【0290】

また、得られた組成物を設定温度180℃で熱プレス成形し、厚さ2mmの物性評価用の成形体を得た。得られた成形体を用いて、耐油性および引張特性を測定した。

【0291】

さらに、実施例 9 においては、得られた成形体を用いて、低温脆化性も測定した。

【0292】

結果を表 2 に示す。

【0293】

実施例 11

6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体 (100AN3A6) 100 部に対して、ゴム 1 (パウダー状 NBR、JSR (株) 製、PN20HA) 33 部およびゴム 2 (シリコーンゴム、東芝シリコーン (株) 製、ミラブル型シリコーンゴム XE20-523-4U) 33 部を加え、混練中に架橋剤 1 (2, 5-ジメチル-2, 5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキサン、東芝シリコーン (株) 製、TC-8) 2.5 部を徐々に添加し、設定温度 170℃、回転数 100 rpm で 10 分間プラストミルで混練し、設定温度 180℃で熱プレス成形した他は、実施例 10 と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0294】

結果を表 2 に示す。

【0295】

実施例 12

カルボキシル基含有ブロック共重合体 (20C3A6) 100 部に対して、可塑剤 1 (ポリアクリル酸ブチル、東亜合成 (株) 製、UP-1000) 25 部、滑剤 1 (ステアリン酸 Zn、堺化学 (株) 製、SZ-2000) 3 部、無機充填剤 1 (カーボンブラック、旭カーボン (株) 製、旭 #60HN) 15 部を加えた他は、実施例 10 と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0296】

結果を表 2 に示す。

【0297】

実施例 13

カルボキシル基含有ブロック共重合体 (100C3A6) 100 部に対して、

架橋ゴム 1 (シリコーン-アクリル複合ゴム、三菱レーヨン (株) 製、S-2001) 57 部を加え、設定温度 230℃、回転数 100 rpm で 10 分間プラストミルで混練し、設定温度 230℃ で熱プレス成形した他は、実施例 9 と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0298】

結果を表 2 に示す。

【0299】**実施例 14**

カルボキシル基含有ブロック共重合体 (100C3A6) 100 部に対して、架橋ゴム 1 (シリコーン-アクリル複合ゴム、三菱レーヨン (株) 製、S-2001) 64.5 部、滑剤 2 (ステアリン酸、ナカライテスク (株) 製) 0.6 部および無機充填剤 2 (カーボンブラック、旭カーボン (株) 製、旭 #15) 1.6 部を加え、設定温度 230℃、回転数 100 rpm で 10 分間プラストミルで混練し、設定温度 230℃ で熱プレス成形した他は、実施例 10 と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0300】

結果を表 2 に示す。

【0301】**実施例 15**

6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体 (20ANBA7) 100 部に対して、熱可塑性エラストマー 1 (ダイアミド E47、宇部興産 (株) 製) 30 部を加え、設定温度 190℃、回転数 100 rpm で混練し、混練中に架橋剤 2 (ヘキサメチレンジアミン) 0.023 部を添加して 20 分間混練し、設定温度 190℃ で熱プレス成形した他は実施例 10 と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0302】

結果を表 2 に示す。

【0303】**比較例 1A**

比較例 1 でプレス成形した厚さ 2 mm のシート状成形体を用いて低温脆化性を

測定した。

【 0 3 0 4 】

結果を表 2 に示す。

【 0 3 0 5 】

実施例 5 A

実施例 5 でプレス成形した厚さ 2 mm のシート状成形体を用いて低温脆化性を評価した。

【 0 3 0 6 】

結果を表 2 に示す。

【 0 3 0 7 】

【表 2】

表 2

実施例番号		9	10	11	12	13	14	15	比較例 1A	5A
ブロック 共重合体	20C3A6	100	100		100					100
	20ANBA7							100		
	100AN3A6			100						
	100C3A6					100	100			
	MBAM								100	
ゴム	M3AM									
	ゴム1	10		33						
	ゴム2			33						
	架橋ゴム1		10			57	64.5			
熱可塑性 エラストマー	熱可塑性 エラストマー1							30		
	可塑剤1				25					
	滑剤1				3					
滑剤	滑剤2						0.6			
	無機充填剤1				15					
充填剤	無機充填剤2						1.6			
	架橋剤1			2.5						
架橋剤	架橋剤2							0.023		
	硬度(JIS-A)	57	59	30	40	42	46	70	22	62
引張特性	破断強度(MPa)	8.3	8.7	2	4	5.3	4.6	5.1	8.6	10
	破断伸び(%)	238	200	243	155	230	220	121	339	255
耐油性	重量変化率(wt%)	15.2	22.1	21	5	40	47	41	54.9	16.9
	浸漬後の形状	○	○	○	○	○	○	○	×	○
低温脆化性	脆化温度(°C)	-25.5	-	-	-	-35.5	-	-	-50	-20.5
	70°C、22Hr (%)							44.2	49	
圧縮永久歪み	100°C、22Hr (%)	50.7	49.2	40	62.1	38.1	34.1			49.3
	150°C、22Hr (%)						42.3			

【0308】

表2（実施例9～15、比較例1A、実施例5A）の結果から明らかなように、実施例9～15の場合には、ゴムまたは架橋ゴムの添加、可塑剤の添加、さらにゴム添加の場合に架橋しても、所望の柔軟性、圧縮永久歪、耐油性および引張特性などを有する成形体を得られることがわかる。

【0309】

また、実施例 9、13 と実施例 5 A との比較から明らかなように、低 T_g を有する NBR ゴムおよびシリコンゴム成分を含有する架橋ゴムを添加することで、本発明の特徴である耐油性を損わずに、低温脆化性を改良できることがわかる。

【0310】

<充填剤含有組成物>

実施例 16

カルボキシル基含有ブロック共重合体 (20C3A6) 100 部に対して、滑剤 2 (ステアリン酸、ナカライテスク (株) 製) 5 部および無機充填剤 2 (カーボンブラック、旭カーボン (株) 製、旭 #15) 0.25 部を加え、設定温度 180℃、回転数 100 rpm で 10 分間プラストミルで混練し、塊状の組成物を得た。得られた組成物を 180℃ で熱プレス成形し、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円柱状成形体を得た。得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0311】

また、同様にして得られた組成物を熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得た。得られたシート状成形体を用いて耐油性、引張特性および摩擦性を測定した。

【0312】

さらに、加工性を測定した。

【0313】

結果を表 3 に示す。

【0314】

実施例 17

実施例 16 と同様の方法で、6 員環酸無水物基含有ブロック共重合体 (20A N3A6) 100 部に対して、滑剤 2 (ステアリン酸、ナカライテスク (株) 社製) 20 部および無機充填剤 2 (カーボンブラック、旭カーボン (株) 製、旭 #15) 1.25 部を加えた他は実施例 16 と同様にして成形体を作製し、評価し

た。

【0315】

結果を表3に示す。

【0316】

実施例18

実施例16と同様の方法で、カルボキシル基含有ブロック共重合体(20C3A6)100部に対して、滑剤4(ステアリン酸亜鉛、日本油脂(株)製)2部および無機充填剤1(カーボンブラック、旭カーボン(株)製、旭#60HN)10部を加えた他は実施例16と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0317】

結果を表3に示す。

【0318】

実施例19

実施例16と同様の方法で、カルボキシル基含有ブロック共重合体(20C3A6)100部に対して、滑剤3(ステアリン酸カルシウム、堺化学工業(株)製、SC-100)5部および無機充填剤1(カーボンブラック、旭カーボン(株)製、旭#60HN)0.25部を加えた他は実施例16と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0319】

結果を表3に示す。

【0320】

比較例1Bおよび2A

比較例1および比較例2でプレス成形した厚さ2mmのシート状成形体を用いて摩擦性を評価したが、いずれの摩擦性も粘着性が高いため、測定できないレベルであった。結果を表3に示す。

【0321】

実施例5B

実施例5でプレス成形した厚さ2mmのシート状成形体を用いて摩擦性を評価した。また、該シート状成形体を細かく切ってペレット状にし、加工温度を測定

した。

【0322】

結果を表3に示す。

【0323】

【表3】

表 3

実施例番号			16	17	18	19	比較例		5B
							1B	2A	
組成 (部)	ブロック共重合体	20C3A6	100		100	100			100
		20AN3A6		100					
		MBAM					100		
		M3AM						100	
	充填剤	滑剤2	5	20					
		滑剤3				5			
		滑剤4			2				
		無機充填剤1			10	0.25			
評価 結果	無機充填剤2		0.25	1.25					
	硬度(JIS-A)		71	72	88	69	22	38	62
	引張	破断強度(MPa)	8	8	9	7	8.6	6.6	10
		破断伸び(%)	220	277	157	215	339	621	255
	耐油性	重量変化率(wt%)	11.2	3.7	14.9	12.7	54.9	21	16.9
		浸漬後の形状	○	○	○	○	×	○	○
	摩擦性	動的摩擦係数	7.2	1.5	26	6.2	×	×	×
		70℃、22Hr (%)					49	76	
	圧縮永久歪み	100℃、22Hr (%)	53	56	62.5	49			49.3
		120℃、72Hr (%)							
	加工性	加工温度(℃)							
		(熔融粘度 1500poise)	175	-	-	-	-	-	200

【0324】

表3(実施例16～19、比較例1B、2A、実施例5B)の結果から明らか
なように、本発明で使用するアクリル系ブロック共重合体に滑剤、無機充填剤を
添加したものは、所望の柔軟性、耐油性、圧縮永久歪および引張特性などを有し
、樹脂表面の動的摩擦性が小さいことがわかる。

【0325】

また、実施例16と実施例5Bとの比較から明らかのように、本発明に使用す
るアクリル系ブロック共重合体に滑剤、無機充填剤を添加することにより、加工
温度を低くすることができ、射出成形する場合などにおいて、良好な成形をする

ことができることがわかる。

【0326】

<熱可塑性樹脂組成物>

実施例 20

製造例 5 で製造した 10HBA7 100 部、PA (UBESTA3012U (R)、ポリアミド、宇部興産 (株) 製) 30 部および安定剤 2 (イルガノックス 1010、フェノール系安定剤、チバガイギー社製) 0.2 部を 230℃ に設定したラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いてスクリュー回転数 100 rpm で熔融混練した。スクリュー回転数 100 rpm、230℃ で熔融混練しながら、触媒 1 (チタン (IV) テトラブトキシドモノマー、和光純薬工業 (株) 製、商品名) 0.0004 部を添加し、反応を進行させた (動的架橋)。そのうち、プラストミルのトルクが一定し、安定状態になったところで、製造例 6 で製造した 20CBA7 4 部を添加し、熔融混練した。そのうち、さらに安定剤 1 (PEP-36、リン系安定剤、旭電化工業 (株) 製) 1.84 部を添加した組成物を得た (前記部数は、10HBA7 100 部に対する部数)。

【0327】

得られた組成物を設定温度 230℃ で熱プレス成形し、直径 30 mm および厚さ 12 mm の円柱状成形体を得た。得られた成形体を用いて、硬度および圧縮永久歪みを測定した。

【0328】

また、得られた組成物を用いて同様に設定温度 230℃ で熱プレス成形し、厚さ 2 mm のシート状成形体を得た。得られたシート状成形体を用いて引張特性および耐油性を測定した。

【0329】

結果を表 4 に示す。

【0330】

比較例 6

実施例 20 と同様の方法で、製造例 5 で製造した 10HBA7 100 部および PA (UBESTA3012U (R)、ポリアミド、宇部興産 (株) 製) 30

部および安定剤 2（イルガノックス 1010、フェノール系安定剤、チバガイギー社製） 0.2 部を 230℃ に設定したラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いてスクリュー回転数 100 rpm で溶融混練した。スクリュー回転数 100 rpm、230℃ で溶融混練しながら、触媒 1（チタン（IV）テトラブトキシドモノマー） 0.0001 部を添加し、反応を進行させた（動的架橋）。そのうち、安定剤 1（PEP-36） 1.84 部を加えた他は実施例 20 と同様にして成形体を作製し、評価した。

【0331】

結果を表 4 に示す。

【0332】

【表 4】

表 4

実施例番号			20	比較例 6
組成 (部)	重合体	10HBA7	100	100
	相溶化剤 1	20CBA7	4	
	熱可塑性樹脂	PA	30	30
	触媒	触媒 1	0.0004	0.0001
	安定剤	安定剤 1	1.84	1.84
		安定剤 2	0.2	0.2
評価結果	硬度(JIS-A)		86	78
	引張特性(MPa)		21	8
	圧縮永久歪み	70℃、22Hr (%)	54	48
	耐油性	重量変化率(wt%)	20	28
		浸漬後の形状	○	○

【0333】

表 4（実施例 20 と比較例 6）の結果から明らかなように、熱可塑性樹脂と水酸基を含有するブロック共重合体とを動的に処理するとき、相溶化剤としてカルボキシル基を含有するブロック体を添加することで良好な圧縮永久歪、耐油性を維持しつつ、機械強度が優れることがわかる。

【0334】

【発明の効果】

本発明に使用するアクリル系ブロック共重合体は、柔軟性に富み、機械強度、成形加工性、耐油性に優れ、さらに反応性に富むことがわかる。また、本発明の使用するアクリル系ブロック共重合体を、ゴムあるいは熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーと組み合わせることにより、柔軟性、耐油性などに富む新規な組成物が得られる。さらに、本発明に使用するアクリル系ブロック共重合体は、耐油性や圧縮永久歪にとくに優れることから、シール製品（自動車用シール製品、家庭用電気製品用シール製品または事務用電気製品用シール製品など）に好適に使用することができる。

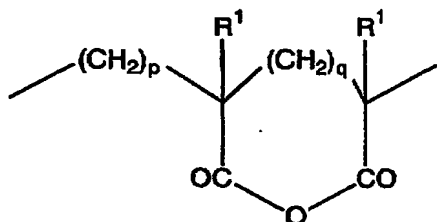
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性に富み、耐油性、成形加工性、機械物性、圧縮永久歪みに優れ、さらに反応性に富むアクリル系ブロック共重合体を用いたシール製品、たとえば自動車用シール製品、家庭用電気製品用シール製品、事務用電気製品用シールを提供する。

【解決手段】 (a) メタアクリル系重合体ブロック 10～60 重量%および (b) アクリル系重合体ブロック 90～40 重量%からなり、少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に、(c) 一般式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい、 p は0または1の整数、 q は0～3の整数)で表わされる酸無水物基および(または)該酸無水物基から誘導された基を少なくとも1個有するアクリル系ブロック共重合体を成形してなるシール製品。

【選択図】 なし

特願 2002-285724

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 1990年。8月27日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日
 [変更理由] 名称変更
 住所変更
 住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 氏 名 鐘淵化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 4月 7日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 氏 名 鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.